Beeinflussung von GRIGNARD-Reaktionen SCHIFFscher Basen durch Schwermetallhalogenide

Armin Zeller

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Beeinflussung von GRIGNARD-Reaktionen SCHIFFscher Basen durch Schwermetallhalogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Armin Zeller
aus München

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

München 1962

A. Schubert, München 5, Corneliusstr. 21 · Telefon 221777

Berichterstatter: 1) Professor Dr. H. Thies
2) Professor Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1962

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1959 bis April 1962 am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München durchgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Professor Dr. H. T h i e s und Herrn Privatdozenten Dr. H. S c h ö n e n b e r g e r , die gemeinsam die Leitung der Arbeit übernahmen.

Ich möchte hiermit meinen verehrten Lehrern

Herrn Professor Dr. H. T h i e s

und

Herrn Privatdozenten Dr. H. S c h ö n e n b e r g e r

für die wertvolle Lenkung meiner Studien und das jederzeit bekundete Interesse und Wohlwollen an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. E. B a m a n n , Vorstand des Institutes für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, ergebenst für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0035

Inhaltsübersicht

A. EINFÜHRUNG 1

B. EIGENE BEFUNDE 4

I. Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen in Gegenwart von Schwermetallhalogeniden .. 4

1) Der Einfluß von verschiedenen Metallhalogeniden auf die Reaktion von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid 6

2) Der Einfluß des Halogenanteils der GRIGNARD-Verbindung bei der Umsetzung von Isopropylmagnesiumhalogenid mit Benzylidenbutylamin in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid und von Kobalt(II)-chlorid 11

3) Die Bedeutung der Konzentration des Mangan(II)-chlorids für die Beeinflussung der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden 14

4) Die zeitliche Abhängigkeit der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und ihre Beeinflussung durch Mangan(II)-chlorid und Kobalt(II)-chlorid 18

II. Untersuchungen über den Mechanismus der Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen unter dem Einfluß von Schwermetallhalogeniden 27

1) Die Einwirkungen von Schwermetallhalogeniden auf GRIGNARD-Verbindungen und ihre Bedeutung für die Reduktion SCHIFFscher Basen 31

2) Die gasförmigen Nebenprodukte bei den GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart von Schwermetallhalogeniden 38

3) Die Reaktionsvorgänge bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid 41

(a) Reaktionsablauf unter Bildung von Propylen 41

(b) Reaktionsablauf unter Bildung von Propylen und Propan 45

4) Die Reduktionsvorgänge bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid 48

Seite

C. EXPERIMENTELLER TEIL 53

I. Untersuchungsmaterial 53

1) Benzylidenbutylamin (Schiffsche Base) 53

2) GRIGNARD-Reagentien 53

3) Fremdmetallhalogenide 54

II. Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Anwesenheit von Fremdmetallsalzen 54

Versuchsanordnung A : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Anwesenheit verschiedener Fremdmetallsalze (Tabellen 1,2,3,8,9,11) 54

Versuchsanordnung B : Die zeitliche Abhängigkeit der Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und ihre Beeinflussung durch Mangan(II)-chlorid und Kobalt(II)-chlorid (Tabellen 4,5 und 6) 55

III. Trennung und quantitative Bestimmung der Umsetzungsprodukte von Benzylidenbutylamin und Isopropylmagnesiumhalogeniden in Gegenwart von Fremdmetallsalzen .. 56

IV. Die Umsetzung von Benzophenon mit iso-Butylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid (Tabelle 7) 58

V. Untersuchung der gasförmigen Nebenprodukte bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fremdmetallchloriden (Tabelle 10) 58

1) Isolierung und Bestimmung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen 58

2) Gas-chromatographische Trennung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen 60

3) Nachweis von 2,3-Dimethylbutan 62

D. ZUSAMMENFASSUNG 64

E. ANHANG

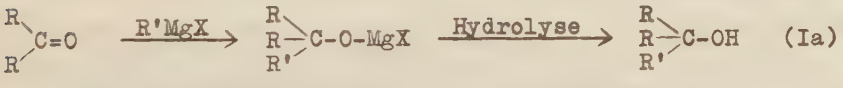
Tabellen I

Literaturverzeichnis X

Lebenslauf XII

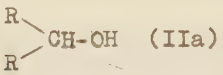
A. E I N F Ü H R U N G

GRIGNARD-Verbindungen vermögen auf polare Zwei- und Dreifachbindungen in sehr verschiedenartiger Weise einzuwirken. Im allgemeinen führen die Umsetzungen gemäß den Gleichungen Ia und Ib zu Addukten, indem z.B. bei Carbonylverbindungen oder SCHIFFschen Basen die organische Komponente des Organomagnesiumhalogenids mit dem Kohlenstoffatom und der anorganische Rest mit dem Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom verknüpft wird.

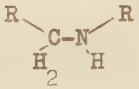


Die „normale" GRIGNARD-Umsetzung kann aber in mehr oder weniger starkem Ausmaß von Nebenreaktionen begleitet sein. Meist handelt es sich dabei um Reduktionsvorgänge, die

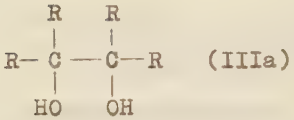
Carbinole (IIa) und sekundäre Amine (IIb) als m o n o m e r e Reduktionsprodukte oder Pinakone (IIIa) und Aethylendiamine (IIIb) als d i m e r e Reduktionsprodukte liefern.



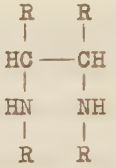
(IIa)



(IIb)



(IIIa)



(IIIb)

Die m o n o m e r e Reduktion tritt vornehmlich bei Umsetzungen von Alkylmagnesiumhalogeniden auf und ist besonders bei der Reaktion von Benzophenon mit verzweigtkettigen Alkylmagnesiumhalogeniden (z.B. Isobutylmagnesiumhalogenid) stark begünstigt (M.S.KHARASCH, S.C.KLEIGER, J.A.MARTIN und F.R.MAYO (7)). Bei der Umsetzung von SCHIFFschen Basen ist ihr Ausmaß im allgemeinen nur gering (H.THIES, H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH (22)).

Die d i m e r i s i e r e n d e Reduktion ist von der Herstellung und Zusammensetzung der GRIGNARD-Reagentien abhängig. Werden die GRIGNARD-Lösungen aus reinstem Magnesium hergestellt und vor der Weiterverarbeitung sorgfältig von überschüssigem Magnesium befreit, so entstehen keine dimeren Reduktionsprodukte. Sie können aber in Erscheinung treten, wenn sich bei Anwesenheit von überschüssigem metallischem Magnesium über das sog. SCHLENK-Gleichgewicht Magnesiummonohalogenid-Radikal bilden kann(IV ; V), das die dimerisierende Reduktion veranlaßt (M.GOMBERG und W.E.BACHMANN (5)).

$$2\ RMgX \longrightarrow R_2Mg + MgX_2 \quad \text{(SCHLENK-Gleichgewicht)} \qquad \text{(IV)}$$

$$MgX_2 + Mg \longrightarrow 2\ {}^{\bullet}MgX \qquad \text{(V)}$$

Unter den Carbonylverbindungen ist sie bisher nur bei bicyclischen Ketonen (z.B. Benzophenon) und nur mit GRIGNARD-Reagentien, die stark verzweigte organische Reste (z.B. Triphenylmethyl-Rest) enthalten, beobachtet worden (J.SCHMIDLIN (13) ; H.GILMAN und R.E.FOTHERGILL (4)). SCHIFFsche Basen werden offenbar leichter dimerisierend reduziert, doch ist der Reaktionsverlauf nicht nur vom GRIGNARD-Reagenz, sondern auch von der Zusammensetzung der Base selber abhängig. Die Ausbeuten an dimeren Reduktionsprodukten sind umso größer je verzweigter und je sperriger der organische Rest der GRIGNARD-Verbindung und je längerkettig der Substituent am Stickstoff ist.

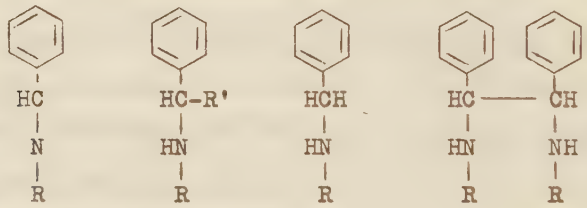
Die dimerisierende Reduktion SCHIFFscher Basen kann durch Schwermetallhalogenide stark gefördert werden (H.THIES, H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH (23)). Auch bei Ketonen zeigt sich dieser katalytische Einfluß(M.S.KHARASCH und Mitarbeiter (7,8)). Während aber die Fremdmetallhalogenide bei Carbonylverbindungen im allgemeinen nur die dimerisierende Reduktion auslösen, haben sich bei den vorliegenden Untersuchungen überraschenderweise sehr unterschiedliche Beeinflussungen von Fremdmetallzusätzen auf die Umsetzungen SCHIFFscher Basen mit GRIGNARD-Verbindungen ergeben. So fördert Mangan(II)-chlorid vornehmlich die dimerisierende Reduktion, Kobalt(II)-chlorid dagegen ausschließlich die monomere Reduktion (H.SCHÖNENBERGER, H.THIES, A.ZELLER und K.BORAH (17,18)).

Diese auffallenden Unterschiede waren Veranlassung, die Einflüsse von Schwermetallverbindungen auf GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen und die dabei ablaufenden Reaktionsvorgänge auf breiter Grundlage eingehender zu untersuchen.

B. EIGENE BEFUNDE

I. Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen in Gegenwart von Schwermetallhalogeniden

Wenn man GRIGNARD-Verbindungen auf SCHIFFsche Basen vom Typ der Benzylidenalkylamine (VI) einwirken läßt, so können sich neben dem normalen Additionsprodukt mit erweitertem Kohlenstoffgerüst (VII) noch Benzylalkylamine als monomere Reduktionsprodukte (VIII) und N,N'-Dialkyl-α,α'-diphenylaethylendiamine als dimere Reduktionsprodukte (IX) bilden.



(VI) (VII) (VIII) (IX)

Die monomeren Reduktionsprodukte fallen im allgemeinen nur in geringer Ausbeute (etwa 2 - 5%) an, sodaß ihre Isolierung mit den üblichen präparativen Methoden meist nicht gelingt. Ihre Bildung wurde von H.THIES, H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH (22) bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumjodid durch Auftrennung des Reaktionsgemisches mit Hilfe der multiplikativen Verteilung nach CRAIG nachgewiesen.

Die dimeren Reduktionsprodukte können in verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten. Bei kurzkettigen Substituenten am Stickstoff der SCHIFFschen Base (z.B. Benzylidenmethylamin oder Benzylidenaethylamin) bildet sich nur die Mesoform der Dimerprodukte, während längerkettig substituierte SCHIFFsche

Basen, wie Benzylidenbutylamin, ein Gemisch aus Racem- und Mesoform liefern, das sich durch Gegenstromverteilung nach CRAIG in (D,L)- und meso-N,N'-Dibutyl-α,α'diphenylaethylendiamin auftrennen läßt (H.THIES und H.SCHÖNENBERGER (14,15,16)).

Die Bildung der N,N'-Dialkyl-α,α'-diphenylaethylendiamine als dimere Reduktionsprodukte kann – wie eingangs schon erwähnt – durch Mitwirkung von Magnesiummonohalogenid-Radikal oder von Fremdmetallionen bei der Umsetzung der SCHIFFschen Base mit dem GRIGNARD-Reagenz verursacht werden. Daß das Magnesiummonohalogenid-Radikal die dimerisierende Reduktion auszulösen vermag, hat sich bei Umsetzungen von Benzylidenalkyl- und -arylaminen mit dem binären Gemisch Magnesium/Magnesiumjodid erwiesen (H.THIES, H.SCHÖNENBERGER und K.H.BAUER (20,21). Bei solchen Umsetzungen entstehen aus aliphatisch und auch aus aromatisch substituierten SCHIFFschen Basen in reichlicher Ausbeute Diphenylaethylendiamine.

Ein Einfluß von Fremdmetallionen auf die Reaktion von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen wurde erstmals von H.THIES, H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH (23) bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumjodid unter Zusatz von 5 mol-% wasserfreiem Mangan(II)-chlorid beobachtet. Bei dieser Umsetzung entstand vorwiegend die Racem- und Mesoform des N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamins (Ausbeuten: 11,0 bzw. 11,8%) neben geringen Mengen α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (Ausbeute : 5,2%) und Benzylbutylamin (Ausbeute : 3,4%), während sich bei Abwesenheit von Mangan(II)-chlorid vorwiegend das normale Addukt α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (Ausbeute 17,7%) neben wenig Benzylbutylamin (Ausbeute : 2,8%) bildete.

1) Der Einfluß von verschiedenen Metallhalogeniden auf die Reaktion von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die sich auf das Studium der Einflüsse von Schwermetallhalogeniden auf Umsetzungen SCHIFFscher Basen mit GRIGNARD-Verbindungen und ihre Reaktionsabläufe erstreckt, wurde zunächst systematisch die Einwirkung verschiedener Metallhalogenide untersucht, insbesondere von solchen der Übergangsmetalle aus der 4.Periode.

Als Modellsubstanzen für diese Umsetzungen dienten Benzylidenbutylamin und Isopropylmagnesiumhalogenid, da sich hiermit alle theoretisch zu erwartenden Umsetzungsprodukte bilden und da sie sich mit Hilfe der CRAIG-Verteilung besonders bequem trennen und quantitativ bestimmen lassen (K.BORAH (1)).

Im einzelnen wurden 15 Metallhalogenide zur Untersuchung herangezogen. 11 Verbindungen enthielten Metalle (Übergangselemente) aus den Nebengruppen der 4.Periode. Dazu kamen noch Quecksilber(II)-chlorid als Vertreter einer höheren Periode der Übergangselemente, sowie Calciumchlorid, Aluminiumchlorid und Blei(II)-chlorid als Verbindungen von Metallen aus den Hauptgruppen des Periodensystems. Die Umsetzungen erfolgten in Normalansätzen, bei denen 100 mmol Isopropylmagnesiumbromid, das aus reinstem Magnesium hergestellt und sorgfältig von überschüssigem Magnesium befreit war, zu einer Mischung von 50 mmol Benzylidenbutylamin und 2,5 mmol Metallchlorid (entsprechend 5 mol-%, berechnet auf die SCHIFFsche Base) zugegeben wurde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 (Seite 8) und Abbildung 1 (Seite 9) wiedergegeben. Sie zeigen, daß bei der Umsetzung ohne Zusatz von Schwermetallhalogenid die normale GRIGNARD-Reaktion stark überwiegt. Neben 28 - 38 val-% des normalen Adduktes bilden sich nur 4 - 7 val-% monomeres Reduktionsprodukt, während dimeres Reduktionsprodukt nicht auftritt. Bei den Versuchsansätzen mit Metallhalogenid sind die Ergebnisse recht unterschiedlich. Die Metallhalogenide aus den Hauptgruppen($CaCl_2$; $AlCl_3$; $PbCl_2$) und aus der ersten, zweiten und fünften Nebengruppe (CuCl ; $CuCl_2$; $ZnCl_2$; $HgCl_2$; VCl_3) beeinflussen den Reaktionsverlauf offensichtlich nicht. In allen diesen Fällen werden Addukt und monomeres Reduktionsprodukt in etwa der gleichen Menge gebildet wie bei den Versuchsansätzen ohne Zusatz von Fremdmetallsalz. Demgegenüber vermögen die Halogenide der Übergangselemente aus den übrigen Nebengruppen das Reaktionsgeschehen mehr oder weniger stark zu beeinflussen. Diese Einflußnahme bezieht sich

1) auf die monomere Reduktion ($CoCl_2 > FeCl_2 > NiCl_2$)
2) auf die dimerisierende Reduktion ($MnCl_2 > TiCl_3$)
3) auf die monomere u n d dimerisierende Reduktion ($CrCl_3$).

Kobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Nickel(II)-chlorid fördern ausschließlich die Bildung von monomerem Reduktionsprodukt. Besonders auffallend ist die Wirkung von Kobalt(II)-chlorid, das ausschließlich und in praktisch vollständiger Umsetzung Benzylbutylamin liefert und somit eine Steigerung der Ausbeute an Monomerem auf etwa das 16-fache des Normalen verursacht,während die Bildung von Addukt vollkommen unterdrückt wird. Fast ebenso wirksam ist das Eisen(III)-chlorid mit einer

Tabelle 1 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid unter Zusatz von Metallhalogeniden

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Metallchlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C.

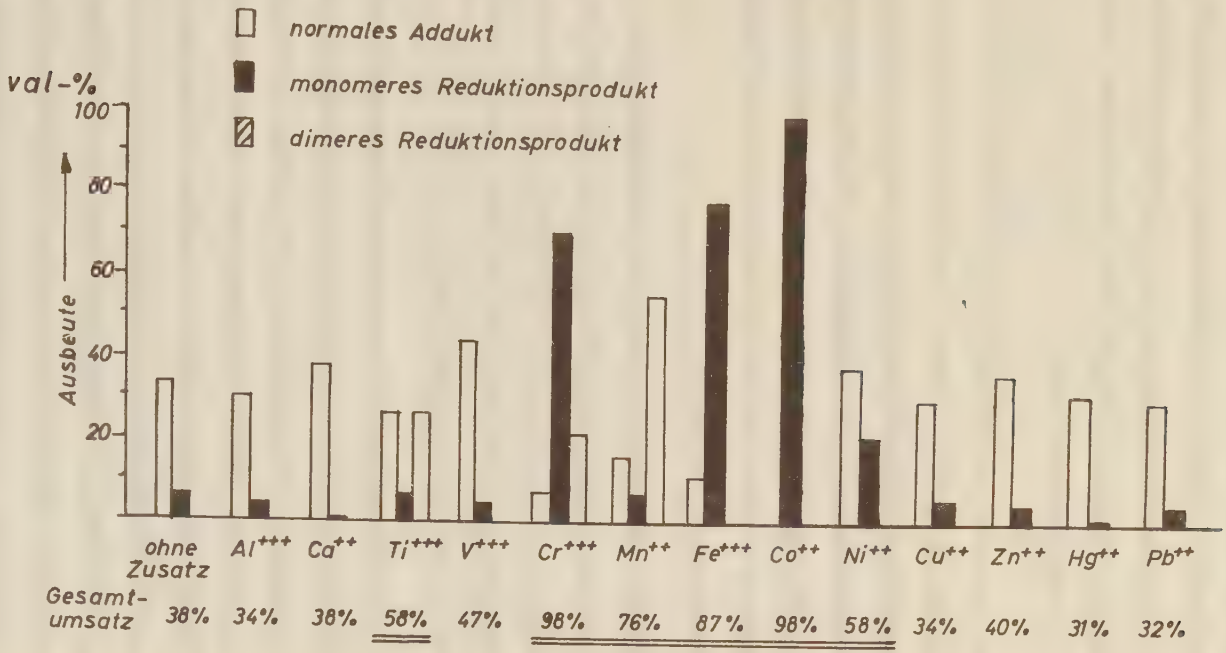
Zusatz	Ausbeuten+)			
	Gesamtumsatz val-%	A++) val-%	B++) val-%	C++) val-%
ohne+++)	32,4-42,5	28,o-38,1	4,4-7,3	---
$AlCl_3$	34,1	30,1	4,o	---
$CaCl_2$	38,7	38,2	Spuren	---
$TiCl_3$	58,1	25,8	6,5	25,8
VCl_3	47,1	43,2	3,9	---
$CrCl_3$	97,6	6,7	70,1	20,8
$MnCl_2$	75,9	15,5	5,5	54,9
$MnBr_2$	76,1	11,8	7,4	56,9
$FeCl_3$	87,8	10,4	77,4	---
$CoCl_2$	98,o	---	98,o	---
$NiCl_2$	58,3	37,9	20,4	---
$CuCl_2$	33,6	28,8	4,8	---
CuCl	41,9	36,1	5,8	---
$ZnCl_2$	39,5	36,3	3,2	---
$HgCl_2$	31,1	30,7	Spuren	---
$PbCl_2$	32,4	28,1	4,3	---

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)

+++) Die bei den Umsetzungen ohne Zusatz angegebenen Zahlenwerte schliessen die Versuchsergebnisse aus 3 Ansätzen ein.

Abb.1: Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Jsopropylmagnesiumbromid unter Zusatz von 5 mol-% Metallchlorid



Steigerung der Monomerenausbeute auf etwa das 13-fache und Verminderung der Adduktausbeute auf etwa 1/3 des Normalen. Erheblich kleiner ist der Einfluß von Nickel(II)-chlorid, das die Ausbeute an Monomerem nur auf etwa das 3,5-fache des Normalen steigert, während die Bildung von Addukt überhaupt nicht beeinflußt wird.

Im Gegensatz zu diesen Metallhalogeniden verursachen Mangan(II)-halogenide ($MnCl_2$; $MnBr_2$) und Titan(III)-chlorid die Bildung von dimerem Reduktionsprodukt, ebenfalls auf Kosten der Bildung von Addukt. Allerdings sind die Ausbeuten recht unterschiedlich. Während die Mangan(II)-salze mehr als 50 val-% Dimeres liefern, vermag Titan(III)-chlorid nur etwa 25 val-% Dimerprodukt zu bilden.

Chrom(III)-chlorid fördert die monomere u n d die dimerisierende Reduktion gleichzeitig. Es steigert vor allem die monomere Reduktion unter Vermehrung der Ausbeute auf etwa das 12-fache des Normalen, während das dimere Reduktionsprodukt nur in relativ geringem Ausmaß gebildet wird.

Eine Einflußnahme der Schwermetallhalogenide bei den Umsetzungen der SCHIFFschen Base mit dem GRIGNARD-Reagenz machte sich durch augenfällige Unterschiede im Verhalten der Reaktionsgemische während des Reaktionsablaufes bemerkbar. Während das Reaktionsgemisch bei Abwesenheit von Fremdmetallhalogeniden sich nur gelblich-braun färbt und keine Gasentwicklung erkennen läßt, tritt bei Anwesenheit einflußnehmender Metallhalogenide stets eine vertiefte Färbung und eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung in Erscheinung. Kobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-

chlorid, Nickel(II)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und Titan(III)-chlorid ergeben tiefe Schwarzfärbung und Trübung der Reaktionsflüssigkeit, sowie eine den Ausbeuten an Reduktionsprodukten etwa gleichlaufende Gasentwicklung, die beim Kobalt(II)-chlorid besonders stürmisch ist. Mit Mangan(II)-chlorid färbt sich das Reaktionsgemisch braunrot und die Gasentwicklung verläuft verhältnismäßig ruhig.

2) Der Einfluß des Halogenanteils der GRIGNARD-Verbindung bei der Umsetzung von Isopropylmagnesiumhalogenid mit Benzylidenbutylamin in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid und von Kobalt(II)-chlorid

Die Einflußnahme der Schwermetallhalogenide ist nicht nur von der Art des Schwermetallsalzes abhängig, sondern auch von der Art der Halogenkomponente in der GRIGNARD-Verbindung.

Wie die Ergebnisse der Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumjodid, -bromid und -chlorid bei Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid und von Mangan(II)-chlorid in Tabelle 2 (Seite 12) zeigen, wird der Reaktionsverlauf durch die Halogenkomponente der GRIGNARD-Verbindung stark beeinflußt. In beiden Fällen ist der Gesamtumsatz beim Isopropylmagnesiumjodid am niedrigsten.Er beträgt in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid 54,5 val-% , in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid nur 28,o val-%. Beim Isopropylmagnesiumbromid und -chlorid steigt er bei Anwesenheit von Mangan(II)-chlorid stufenweise auf 75,9 val-% bzw. 94,o val-% an, während die Umsetzung bei Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid mit beiden

Tabelle 2 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogenid unter Zusatz von Mangan(II)-chlorid bzw. Kobalt(II)-chlorid

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumhalogenid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Metallchlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C.

Zusatz	GRIGNARD-Reagenz	Ausbeuten+) Gesamtumsatz	A++)	B++)	C++) C_r	C_m	C_g	C_r : C_m
		val-%	val-%	val-%	val-%	val-%	val-%	
ohne	C_3H_7-MgJ	20,7	15,9	4,8	---	---	---	---
ohne	C_3H_7-MgBr	38,5	32,7	5,8	---	---	---	---
ohne	C_3H_7-MgCl	32,o	32,o	Spuren	---	---	---	---
$MnCl_2$	C_3H_7-MgJ	54,5	14,7	7,1	17,3	15,4	32,7	1,1 : 1
$MnCl_2$	C_3H_7-MgBr	75,9	15,5	5,5	33,2	21,7	54,9	1,4 : 1
$MnCl_2$	C_3H_7-MgCl	94,o	13,4	Spuren	72,o	8,6	80,6	8,3 : 1
$CoCl_2$	C_3H_7-MgJ	28,o	13,o	15,o	---	---	---	---
$CoCl_2$	C_3H_7-MgBr	98,o	---	98,o	---	---	---	---
$CoCl_2$	C_3H_7-MgCl	97,o	---	97,o	---	---	---	---

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-β-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)

C_g Gesamtausbeute ; C_r = Racemform ; C_m = Mesoform

eagentien praktisch vollständig unter ausschließlicher Bil-
ung von monomerem Reduktionsprodukt verläuft.

n Gegenwart von Mangan(II)-chlorid wirkt sich der Einfluß der
alogenidkomponente aber nicht nur auf den Gesamtumsatz aus,
ondern auch auf die Ausbeuten der verschiedenen Reaktions-
rodukte. Im einzelnen wird die Ausbeute an monomerem Reduktions-
rodukt in der Reihenfolge Jodid -Bromid - Chlorid nicht oder
ur wenig beeinflußt, während das Addukt abnimmt und das dimere
eduktionsprodukt zunimmt. Die Gesamtausbeute an dimerem Reduk-
ionsprodukt (meso- und racem-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylen-
iamin) steigt beim Übergang von Jodid : Bromid : Chlorid je-
eils auf etwa das Eineinhalbfache, sodaß mit Isopropylmagnesium-
hlorid eine etwa zweieinhalbmal höhere Ausbeute erzielt wird
s mit der Jodid-Verbindung. Weiterhin werden die Ausbeuten an Racem-
rm (C_r) und Mesoform (C_m) durch die Halogenkomponente ver-
niedenartig beeinflußt. Das Verhältnis $C_r : C_m$ beträgt bei
r Umsetzung mit Isopropylmagnesiumjodid 1,1 : 1 , beim -bromid
: 1 und beim -chlorid 8,3 : 1 . Das Organomagnesiumchlorid
rdert also bei Anwesenheit von Mangan(II)-chlorid offenbar in
hem Maße die Bildung der Racemform gegenüber der Mesoform,während
gleichzeitig die Bildung von monomerem Reduktionsprodukt
lig unterdrückt.

3) Die Bedeutung der Konzentration des Mangan(II)-chlorids für die Beeinflussung der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden

Die Einflußnahme steigender Mengen von Fremdmetallchlorid auf die Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen zeigen Tabelle 3 (Seite 15) und Abbildung 2 (Seite 16) sehr anschaulich am Beispiel von Umsetzungen des Benzylidenbutylamins mit Isopropylmagnesiumjodid, -bromid und -chlorid in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid. Bei allen drei Reaktionen nimmt der Gesamtumsatz mit steigendem Zusatz von Mangan(II)-salz zu. Schon geringe Mangan(II)-salzmengen in Höhe von 1 mol-%, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base, steigern den Umsatz auf etwa das 1,5-fache (Isopropylmagnesiumjodid und -bromid) bis zum 2,7-fachen (Isopropylmagnesiumchlorid). Bei gleich großen Mangan(II)-salzzusätzen wird die Umsetzung auch hier wiederum durch Isopropylmagnesiumchlorid am stärksten und durch Isopropylmagnesiumjodid am wenigsten gesteigert. Die Erhöhung des Gesamtumsatzes geht auf eine Begünstigung der dimeren Reduktion zurück, während die normale Adduktbildung im allgemeinen abnimmt – besonders ausgeprägt beim Isopropylmagnesiumchlorid (Abb 2c) – und die monomere Reduktion unterschiedlich beeinflußt wird. Sie wird durch steigenden Mangan(II)-chloridzusatz beim Isopropylmagnesiumjodid schwach gesteigert, beim Isopropylmagnesiumbromid praktisch nicht beeinflußt und tritt beim Isopropylmagnesiumchlorid mit und ohne Mangan(II)-salzzusatz überhaupt nicht in Erscheinung.

Bei der dimeren Reduktion fällt auch hier wieder die starke Begünstigung der Racematbildung bei der Umsetzung mit Isopropyl-

Tabelle 3 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden unter Zusatz von verschiedenen Mengen Mangan(II)-chlorid

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumhalogenid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Mangan(II)-chlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Mangan(II)-chlorid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C.

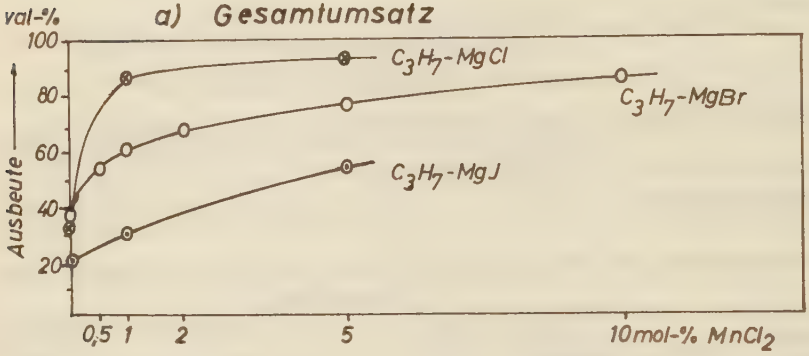
GRIGNARD-Reagenz	$MnCl_2$	Ausbeuten+)						
		Gesamtumsatz	A++)	B++)	C++)			$C_r : C_m$
					C_r	C_m	C_g	
	mol-%+++)	val-%	val-%	val-%	val-%	val-%	val-%	
C_3H_7-MgJ	---	20,7	15,9	4,8	---	---	---	---
C_3H_7-MgJ	1,o	30,1	11,5	6,7	6,2	5,7	11,9	1,1 : 1
C_3H_7-MgJ	5,o	54,5	14,7	7,1	17,3	15,4	32,7	1,1 : 1
C_3H_7-MgBr	---	38,5	32,7	5,8	---	---	---	---
C_3H_7-MgBr	o,5	53,6	24,2	4,o	14,o	11,4	25,4	1,2 : 1
C_3H_7-MgBr	1,o	60,9	20,1	5,8	19,o	16,o	35,o	1,1 : 1
C_3H_7-MgBr	2,o	64,4	22,4	5,4	20,6	16,o	36,6	1,3 : 1
C_3H_7-MgBr	5,o	75,9	15,5	5,5	33,2	21,7	54,9	1,4 : 1
C_3H_7-MgBr	10,o	87,6	13,7	5,4	38,3	30,2	68,5	1,2 : 1
C_3H_7-MgCl	---	32,o	32,o	Spuren	---	---	---	---
C_3H_7-MgCl	1,o	87,2	23,4	Spuren	55,8	8,o	63,8	7,1 : 1
C_3H_7-MgCl	5,o	94,o	13,4	Spuren	72,o	8,6	80,6	8,3 : 1

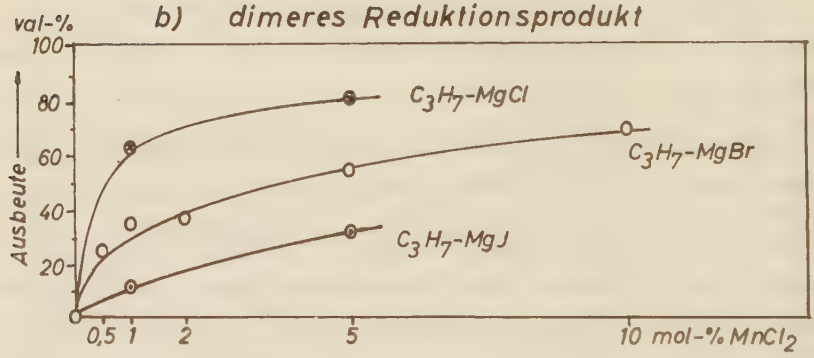
+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

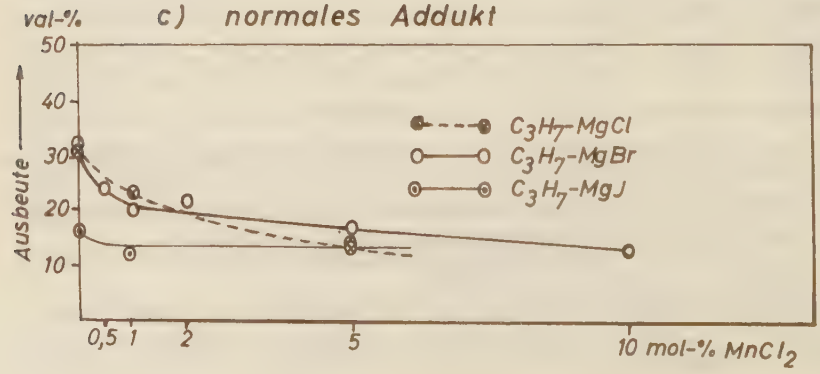
++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)
C_g = Gesamtdimeres ; C_r = Racemform ; C_m = Mesoform

+++) mol-% : Die Werte sind auf die vorgelegte SCHIFFsche Base bezogen.

Abb. 2 Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogenid unter Zusatz von verschiedenen Mengen Mangan(II)-chlorid







magnesiumchlorid auf. Die Ausbeute an racem-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin steigt von 55,8 val-% bei 1 mol-% Mangan(II)-chloridzusatz auf 72,o val-% bei Gegenwart von 5 mol-% Mangan(II)-chlorid (bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base), während die Bildung des meso-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamins mit Ausbeuten von 8,o val-% bzw. 8,6 val-% praktisch nicht verändert wird. Bemerkenswert ist die zunehmende Ausbeute an Racemat bei steigendem Mangan(II)-salzzusatz. Doch ist der Unterschied zwischen den Ausbeuten an Racem- und Mesoformen auch schon bei geringem Mangan(II)-salzzusatz beträchtlich ; das Verhältnis C_r : C_m beträgt bei einem Zusatz von 1 mol-% Mangan(II)-chlorid 7,1 : 1 .

Bei den Umsetzungen mit Isopropylmagnesiumbromid und -jodid sind die Unterschiede der Bildung von Racem- und Mesoform erheblich geringer : das Verhältnis Racemform zu Mesoform beträgt bei Isopropylmagnesiumjodid 1,1 : 1 und bei Isopropylmagnesiumbromid im Durchschnitt 1,25 : 1 . Die Ausbeuten an beiden Formen nehmen also bei steigendem Mangan(II)-salzzusatz etwa in gleichem Ausmaß zu.

4) Die zeitliche Abhängigkeit der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und ihre Beeinflussung durch Mangan(II)-chlorid und Kobalt(II)-chlorid

Zusatz von Fremdmetallsalz bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid führt nicht nur zu einer Steigerung des Gesamtumsatzes und zur Bildung von Nebenprodukten, sondern verändert auch die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes wesentlich. Wie die Abbildungen 3,4 und 5 zeigen, wird die Umsetzungsgeschwindigkeit durch Mangan(II)-chlorid und noch ausgeprägter durch Kobalt(II)-chlorid stark erhöht. Abbildung 3 zeigt, daß die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid ohne Fremdmetallzusatz relativ langsam verläuft. Bei 37° C werden innerhalb 7 Stunden nur 45,1% der vorgelegten SCHIFFschen Base unter Bildung von 41,4 val-% normalem Addukt und 3,7 val-% monomerem Reduktionsprodukt umgesetzt, während bei Anwesenheit von Mangan(II)-chlorid innerhalb 2 Stunden 80,7% und bei Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid schon innerhalb 15 Minuten sogar 95,3% der SCHIFFschen Base zur Reaktion gelangen.

Aus den Kurven der Abbildungen 3 und 4 ist ersichtlich, daß bei den Umsetzungen, die mehrere Umsetzungsprodukte gleichzeitig liefern – normales Addukt und monomeres Reduktionsprodukt bei Abwesenheit von Fremdmetallhalogenid (Abb.3) ; normales Addukt, monomeres und dimeres Reduktionsprodukt bei Zusatz von Mangan(II)-chlorid (Abb.4) – die einzelnen Teilreaktionen nebeneinanderherlaufen. Bemerkenswert ist aber, daß die Teilreaktionen, die nur geringe Ausbeuten ergeben, vor allem die monomere Reduktion,

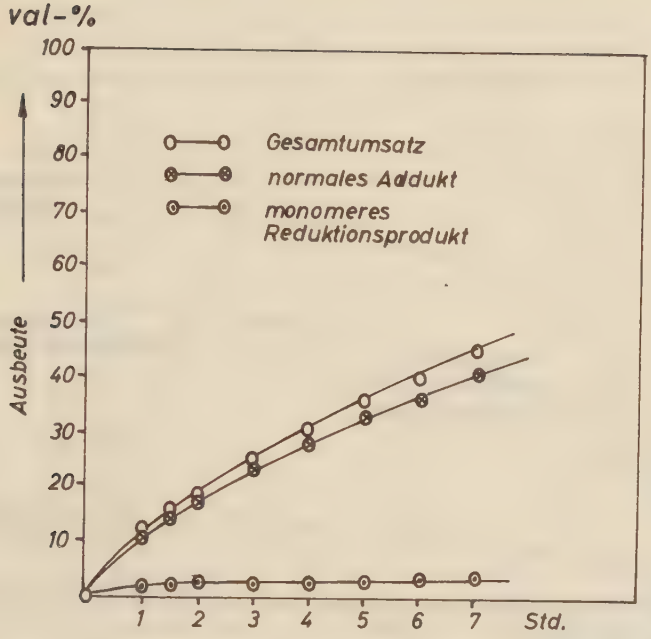


Abb. 3 : Umsetzung von 150 mmol Benzylidenbutylamin mit 300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (ohne Zusatz von Metallhalogenid) in Abhängigkeit von der Zeit

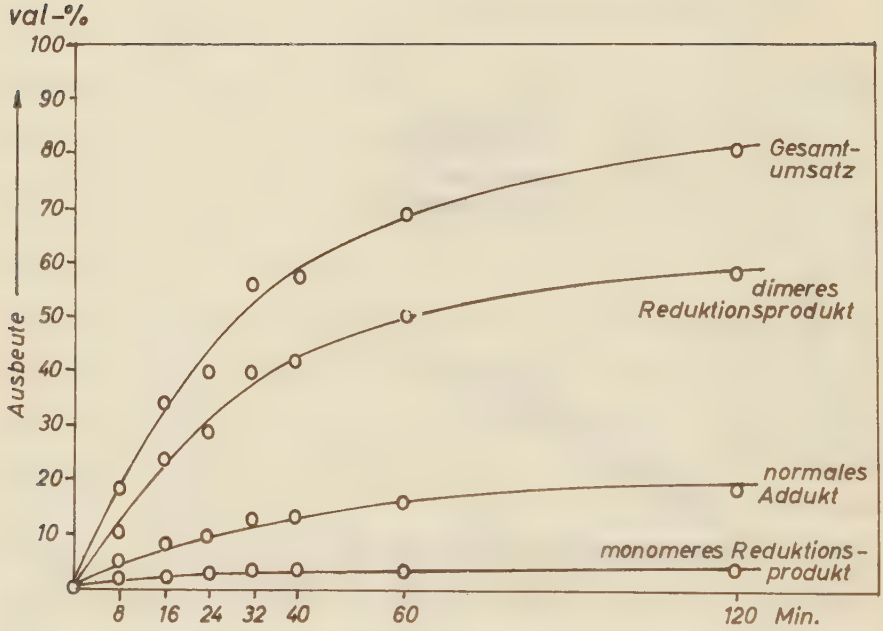


Abb. 4 : Umsetzung von 150 mmol Benzylidenbutylamin mit 300 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 7,5 mmol Mangan(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Zeit

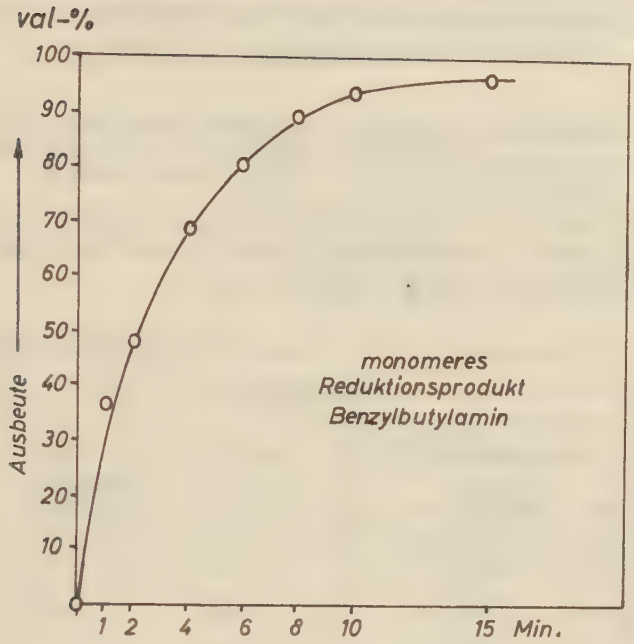


Abb. 5 : Umsetzung von 150 mmol Benzylidenbutylamin mit 300 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 7,5 mmol Kobalt(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Zeit

Tabelle 4 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid (ohne Zusatz von Metallsalz) in Abhängigkeit von der Zeit

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Lösung wurde der SCHIFFschen Base zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37° C.

Zeit Std.	Ausbeuten+)		
	Gesamtumsatz val-%	A++) val-%	B++) val-%
1	12,7	11,2	1,5
1 1/2	16,1	14,2	1,9
2	18,4	16,5	1,9
3	25,3	23,1	2,2
4	30,4	27,8	2,6
5	35,9	33,1	2,8
6	39,8	35,8	4,0
7	45,1	41,4	3,7

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)

Tabelle 5 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und Mangan(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Zeit

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
7,5 mmol Mangan(II)-chlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde der Mischung aus SCHIFFscher Base und Mangan(II)-chlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37° C.

Zeit	Ausbeuten+)					
	Gesamt-umsatz	A++)	B++)	C++)		
				racem-	meso-	Gesamt-
Min.	val-%	val-%	val-%	val-%	val-%	val-%
8	17,7	5,4	2,3	5,3	4,7	10,o
16	33,7	7,9	2,1	12,2	11,5	23,7
24	39,8	8,9	2,7	14,4	13,8	28,2
32	55,4	12,4	3,3	20,8	18,9	39,7
40	57,1	12,7	3,3	21,6	19,5	41,1
60	68,6	16,1	2,6	27,8	22,1	49,9
120	80,7	18,6	4,2	32,6	25,3	58,2

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)

offenbar bald zum Stillstand kommen oder doch schon nach kurzer Zeit sehr langsam werden. Das zeigen anschaulich die Werte in den Spalten B der Tabellen 4 und 5 . Bei der Umsetzung des Benzylidenbutylamins ohne Fremdmetallzusatz werden in der 1.Stunde 1,5 val-% Monomeres gebildet und die Ausbeute steigt in den nächsten 6 Stunden nur mehr auf etwas mehr als das Doppelte (3,7 val-%).Noch ausgeprägter tritt diese Erscheinung bei der Umsetzung in Anwesenheit von Mangan(II)-chlorid zutage. Hier bildet sich schon innerhalb 8 Minuten die Hälfte der nach 2 Stunden anfallenden Gesamtausbeute an monomerem Reduktionsprodukt. Die Bildung von normalem Addukt und von dimerem Reduktionsprodukt verläuft dem Gesamtumsatz weitgehend symbat. Eine genauere Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsordnungen dieser Teilvorgänge war jedoch infolge der Überlagerung durch Parallelreaktionen im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich.

Die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid verläuft sehr schnell und führt ausschließlich zur Bildung des monomeren Reduktionsproduktes Benzylbutylamin (Abb.5). Die genauere Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab, daß die Umsetzung einer Reaktion 1.Ordnung entspricht. Trägt man die nicht umgesetzten Anteile ($C_A - C_X$) der SCHIFFschen Base im einfach logarithmisch geteilten Netz gegen die zugehörigen Reaktionszeiten auf (Abb.6), so liegen die Punkte auf einer geraden Linie. Entsprechend dieser logarithmischen Funktion muß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine monomolekulare oder pseudomonomolekulare Reaktion sein.

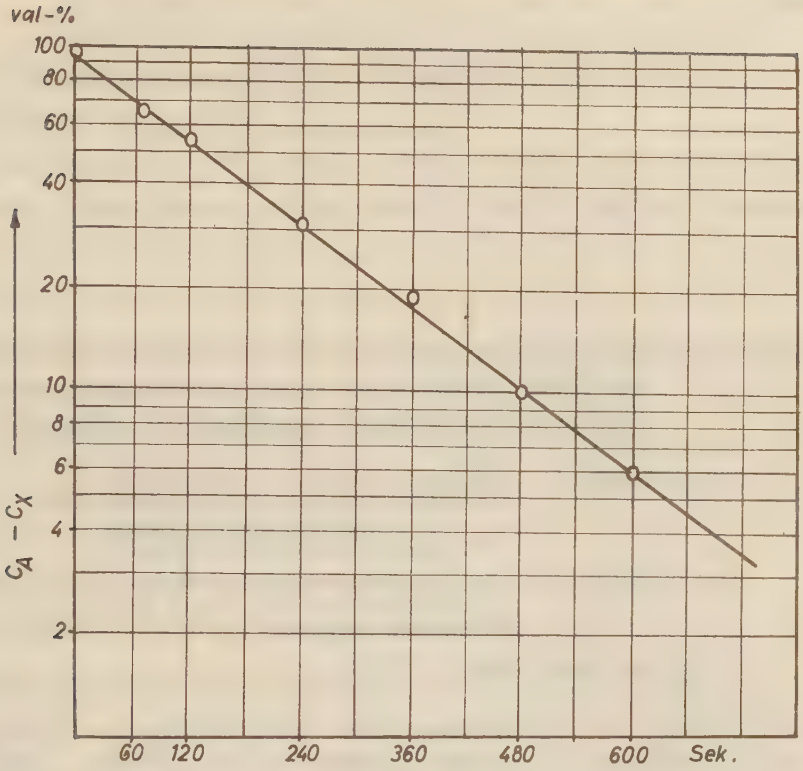


Abb. 6 : Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid

Tabelle 6 zeigt weiterhin, daß die nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{0{,}4343 \cdot t} \log \frac{C_A}{C_A - C_X}$$

aus den Untersuchungsergebnissen berechnete Geschwindigkeitskonstante den Mittelwert $k_M = 0{,}0049 \pm 0{,}00035$ (sec^{-1}) besitzt.

Tabelle 6 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
7,5 mmol Kobalt(II)-chlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde der Mischung aus SCHIFFscher Base und Kobalt(II)-chlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37° C.

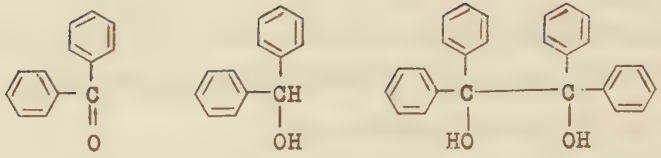
Zeit t Sek.	Ausbeute+) C_X val-%	Vorlage - Ausbeute $C_A - C_X$ val-%	$\log \frac{C_A}{C_A - C_X}$	Geschwindigkeitskonstante k [sec^{-1}]
70	36,4	63,6	0,1965	0,0065
120	47,7	52,3	0,2815	0,0054
240	69,1	30,9	0,5100	0,0049
360	81,0	19,0	0,7212	0,0046
480	89,8	10,2	0,9914	0,0048
600	94,0	6,0	1,2218	0,0047
900	95,3	4,7	1,3279	0,0034

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) des gebildeten Benzylbutylamins, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

II. Untersuchungen über den Mechanismus der Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen unter dem Einfluß von Schwermetallhalogeniden

Für die Beeinflussungen der Umsetzungen von SCHIFFschen Basen mit GRIGNARD-Verbindungen durch Schwermetallhalogenide genügen schon geringe Mengen der Metallverbindungen. Da gemäß den Befunden nach Abschnitt 4 (Seite 18) die Umsetzungsgeschwindigkeiten weiterhin stark erhöht sind, liegt zweifellos eine katalytische Beeinflussung durch die Metallhalogenide vor. Bemerkenswert ist, daß die Fremdmetallzusätze sehr unterschiedliche Wirkungen hervorzurufen vermögen. Am stärksten tritt dieser Unterschied bei Zusatz von Mangan(II)-chlorid und von Kobalt(II)-chlorid zutage. Während Mangan(II)-chlorid vornehmlich die dimere Reduktion fördert unter Verminderung der normalen Adduktbildung, führt ein Zusatz von Kobalt(II)-chlorid ausschließlich zur Bildung von monomerem Reduktionsprodukt bei gleichzeitiger völliger Unterdrückung der normalen Adduktbildung. Auffallend bei der Anwesenheit von Fremdmetallhalogeniden ist weiterhin eine lebhafte bis stürmische Gasentwicklung, die bei den normalen GRIGNARD-Umsetzungen kaum in Erscheinung tritt.

Analoge Beeinflussungen treten nach Befunden von M.S.KHARASCH und Mitarbeitern (7,8) auch bei GRIGNARD-Umsetzungen von Benzophenon (X) auf. Bei der Reaktion von Benzophenon mit Isobutylmagnesiumbromid, die normalerweise zu 90% das monomere Reduktionsprodukt Benzhydrol (XI) liefert, führt ein Zusatz von 2 mol-% Mangan(II)-chlorid überwiegend (Ausbeute: 90%)



(X) (XI) (XII)

zum dimeren Reduktionsprodukt Benzpinakon (XII). Gleichartig, wenn auch in geringerem Ausmaß wirken Chrom(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid. Sie liefern etwa 70% Benzpinakon neben geringen Mengen Benzhydrol.

Tabelle 7 : Umsetzung von Benzophenon mit Isobutylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid

Normalansatz : 50 mmol Benzophenon
100 mmol Isobutylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Kobalt(II)-chlorid

Reaktionsdauer : 1 Std. Reaktionstemperatur: 37° C.

Zusatz	Ausbeuten	
	Benzhydrol	Benzpinakon
ohne Zusatz +)	90%	---
$CoCl_2$	45%	30%

+) nach M.S.KHARASCH (7).

Wie Tabelle 7 zeigt, wirkt auch Kobalt(II)-chlorid fördernd auf die Pinakon-Bildung ein. Während die Umsetzung von Benzophenon mit Isobutylmagnesiumbromid ohne Zusatz ausschließlich Benzhydrol durch monomere Reduktion liefert, entsteht nach eigenen Befunden bei Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid 30% des Dimerproduktes Benzpinakon neben 45% Benzhydrol.

Analog beeinflußt Kobalt(II)-chlorid die Umsetzung von Benzophenon mit Methylmagnesiumbromid. Nach Befunden von M.S.KHARASCH und F.M.LAMBERT (8) entstehen hierbei 93% Benzpinakon und 2% normales Addukt Diphenylmethylcarbinol gegenüber 95% Diphenylmethylcarbinol ohne Kobalt(II)-salzzusatz.

Kobalt(II)-chlorid vermag also bei der Umsetzung von SCHIFFschen Basen und Ketonen mit GRIGNARD-Verbindungen im Gegensatz zum Mangan(II)-chlorid sehr unterschiedliche Wirkungen zu entfalten. Während es bei Ketonen die dimere Reduktion begünstigt, fördert es bei SCHIFFschen Basen ausschließlich die monomere Reduktion. Mangan(II)-chlorid beeinflußt dagegen in beiden Fällen die dimere Reduktion. Diese interessanten Zusammenhänge liessen es angezeigt erscheinen, den Reaktionsmechanismen der Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid und Mangan(II)-chlorid besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Um die Aufklärung des Mechanismus bei den GRIGNARD-Umsetzungen von Benzophenon in Anwesenheit von Metallhalogeniden haben sich M.S.KHARASCH und O.REINMUTH (9) bemüht. Auf Grund ihrer Befunde wirken die Fremdmetallhalogenide primär nicht auf die Ketonkomponente, sondern auf die GRIGNARD-Verbindung ein. Gemäß XIII soll sich beispielsweise aus einem Alkylmagnesiumhalogenid RMgX und einem zweiwertigen Metallhalogenid MeX_2 ein Alkylfremdmetallhalogenid bilden, das aber wenig beständig ist. Es zerfällt gemäß Gleichung XIV in Metallmonohalogenid-Radikal $^{\bullet}MeX$ und Alkyl-Radikal $^{\bullet}R$, das teils unter Elektronenaustausch zu Alkan und Alken disproportioniert (XVa), teils zu Dialkyl dimerisiert(XVb).

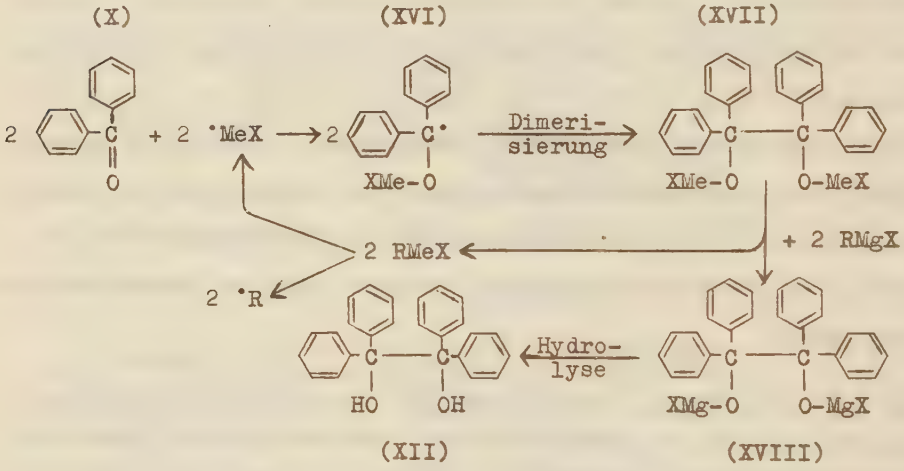
$$RMgX + MeX_2 \longrightarrow RMeX + MgX_2 \qquad (XIII)$$

$$RMeX \longrightarrow {}^{\bullet}MeX + {}^{\bullet}R \qquad (XIV)$$

$$2\ {}^{\bullet}R \longrightarrow R_{(+H)} + R_{(-H)} \qquad (XVa)$$

$$2\ {}^{\bullet}R \longrightarrow R\text{-}R \qquad (XVb)$$

Das Metallmonohalogenid-Radikal setzt sich dann mit Benzophenon zum Ketimyl-Radikal XVI um und führt unter Dimerisierung weiterhin zum Benzpinakonbismetallhalogenid XVII. Durch Austausch des Fremdmetallhalogenid-Restes gegen dem Magnesiumhalogenid-Rest der GRIGNARD-Verbindung RMgX bildet sich schließlich das reaktionsfähige Fremdmetallhalogenid zurück, das von neuem in die Reaktionskette eingreifen kann.



Dieser Reaktionsmechanismus von M.S.KHARASCH und O.REINMUTH, insbesondere die Postulierung der Bildung von Metallmonohalogenid-Radikal ·MeX als Zwischenprodukt, erscheint auf die Umsetzungen SCHIFFscher Basen mit GRIGNARD-Verbindungen nicht ohne weiteres übertragbar und bedarf auf Grund neuerer Erkenntnisse über die Struktur der GRIGNARD-Verbindungen auch hinsichtlich der Umsetzung von Ketonen einer Korrektur.

1) Die Einwirkungen von Schwermetallhalogeniden auf GRIGNARD-Verbindungen und ihre Bedeutung für die Reduktion SCHIFFscher Basen

Wie schon auf Seite 10 erwähnt, tritt bei den GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart einflußnehmender Fremdmetallhalogenide tiefe Schwarzfärbung und Trübung der Reaktionsflüssigkeit auf, besonders rasch und ausgeprägt bei Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid. Diese Veränderungen rühren davon her, daß die Kationen der zugesetzten Metallhalogenide durch das GRIGNARD-Reagenz zu elementarem Metall reduziert werden, das zunächst kolloidal in Lösung verbleibt und sich später zum Teil grobdispers abscheidet.

Reduktionen von verschiedenen Schwermetallhalogeniden mit Alkylmagnesiumbromid zu elementarem Metall sind schon von W.SCHLENK und TH.WEICHSELFELDER (12), sowie von G.DUPONT und P.PIGNALIOL (3) durchgeführt worden. Die entstandenen Metallkolloide waren ausserordentlich reaktionsfähig und erwiesen sich als gute Hydrierungskatalysatoren für ungesättigte Verbindungen.

Auch bei GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart von Fremdmetallhalogeniden sind offenbar solche reduzierten Metalle, nicht aber $^{\bullet}$MeX-Radikale für die Entstehung von monomeren und dimeren Reduktionsprodukten verantwortlich.

In diese Richtung weisen auch Befunde von R.E.DESSY (2) über die Konstitution der GRIGNARD-Verbindungen. Auf Grund seiner Untersuchungen über die Dielektriziztätskonstanten von GRIGNARD-Lösungen und über die Austauschfähigkeit des Magnesiums zwischen Dialkylmagnesium und radioaktivem Magnesiumbromid $Mg^{28}Br_2$

schließt er, daß die GRIGNARD-Verbindung einen Komplex aus Dialkylmagnesium R_2Mg und Magnesiumhalogenid MgX_2 darstellt und praktisch vollständig als $R_2Mg \cdot MgX_2$ vorliegt, in dem das organisch gebundene Magnesium nicht durch ionogenes Magnesium ausgetauscht werden kann. Im GRIGNARD-Reagenz ist daher nicht die Verbindung RMgX , sondern Dialkylmagnesium R_2Mg, wie schon W.SCHLENK (10) angenommen hat, als wirksames Agens anzusehen.

Gemäß den Reaktionsgleichungen XIX - XXI ist bei Zugrundelegung des Komplexes $R_2Mg \cdot MgX_2$ die Bildung von elementarem Metall bei der Umsetzung von GRIGNARD-Verbindungen mit Fremdmetallhalogeniden erklärbar, während die Bildung von Metallmonohalogenid-Radikal $^{\bullet}MeX$ wenig wahrscheinlich ist.

$$R_2Mg \cdot MgX_2 + MeX_2 \longrightarrow R_2Me + 2\ MgX_2 \quad (XIX)$$

$$R_2Me \longrightarrow 2\ {}^{\bullet}R + :Me \quad (XX)$$

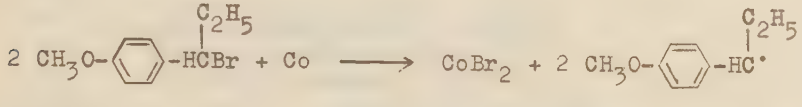
$$2\ {}^{\bullet}R \longrightarrow R_{(-H)} + R_{(+H)} \quad (XXIa)$$

$$2\ {}^{\bullet}R \longrightarrow R\text{-}R \quad (XXIb)$$

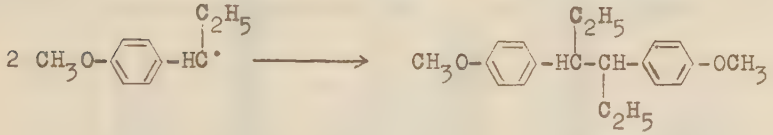
Nach Gleichung XIX bildet sich aus dem Komplex $R_2Mg \cdot MgX_2$ und einem Schwermetallhalogenid MeX_2 eine Diorganofremdmetallverbindung R_2Me . Sie ist instabil und zerfällt nach Gleichung XX in elementares Schwermetall $:Me$ und $^{\bullet}R$-Radikale, die nach Gleichung XXIa disproportionieren oder nach XXIb dimerisieren.

Zu einem analogen Ergebnis sind auch A.L.WILDS und W.B.McCORMACK (24) auf Grund ihrer Beobachtungen bei der Umsetzung von α-[p-Methoxyphenyl]-α-brompropan (XXII) mit Aethylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid gekommen. Auch hier setzt sich das GRIGNARD-Reagenz zunächst nach den Gleichungen XIX - XX mit dem Schwermetallhalogenid unter Bildung von hochaktivem Metall um, das der Verbindung XXII Halogen

entzieht. Die dabei entstehenden α-[p-Methoxyphenyl]-propyl-Radikale (XXIII) dimerisieren dann zu Hexoestrol (XXIV), während das Kobalt(II)-halogenid erneut nach Gleichung XIX reagiert.



(XXII) (XXIII)



(XXIV)

Das Reduktionsvermögen des bei der Umsetzung von GRIGNARD-Verbindungen mit Fremdmetallhalogeniden entstehenden hochaktiven Metalls steht offenbar in engem Zusammenhang mit seinem Verteilungszustand. Es ist „in statu nascendi" des Metalls am größten und nimmt mit fortschreitender Alterung mehr oder weniger schnell ab.

Gibt man das Fremdmetallhalogenid nicht zur SCHIFFschen Base, wie bei den Versuchen nach Abschnitt 1 (Seite 6), sondern zum GRIGNARD-Reagenz und setzt diesem Gemisch erst dann die SCHIFFsche Base zu, so sinken die Gesamtumsätze und die Ausbeuten an Reduktionsprodukten – wie Tabelle 8 und Abbildung 7 zeigen – in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und Nickel(II)-chlorid beträchtlich, während sie bei Mangan(II)-chlorid und Titan(III)-chlorid nur wenig beeinflußt werden.

Noch stärker treten solche Änderungen des Reaktionsgeschehens

Tabelle 8 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid unter Zusatz von Schwermetallchloriden

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Schwermetallchlorid

Reaktionsfolge : Die SCHIFFsche Base wurde der Mischung aus GRIGNARD-Reagenz und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-36°C.

Zusatz	Ausbeuten+)			
	Gesamtumsatz val-%	A++) val-%	B++) val-%	C++) val-%
$CoCl_2$	70,3	10,7	59,6	---
$FeCl_3$	60,o	24,1	35,9	---
$CrCl_3$	66,o	19,5	40,6	5,9
$NiCl_2$	51,6	39,8	11,8	---
$MnCl_2$	76,4	18,6	3,5	54,3
$TiCl_3$	72,8	36,8	9,8	26,2

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)

B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)

C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)

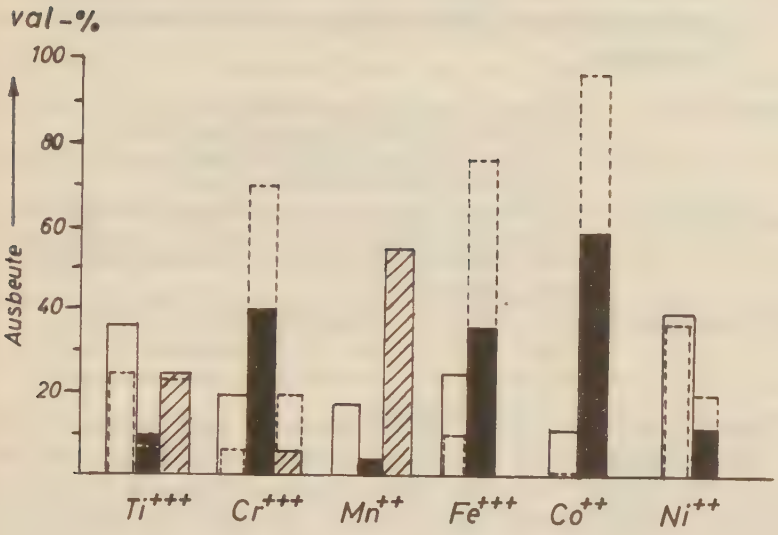


Abb.7 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und Fremdmetallhalogeniden bei unterschiedlicher Reagenzzugabe

a) bei Zugabe der SCHIFFschen Base zu dem Gemisch aus Isopropylmagnesiumbromid und Fremdmetallchlorid

□ normales Addukt

■ monomeres Reduktionsprodukt

▨ dimeres Reduktionsprodukt

b) bei Zugabe des GRIGNARD-Reagenzes zu dem Gemisch aus SCHIFFscher Base und Fremdmetallchlorid

⬚ Ausbeuten gemäß Abbildung 1 bzw. Tabelle 1

Tabelle 9 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid unter Zusatz von Schwermetallchloriden

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Schwermetallchlorid

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Verbindung wurde zunächst mit dem Schwermetallchlorid 1 Stunde erwärmt und anschliessend die SCHIFFsche Base zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 35-38° Reaktionsdauer 4 Std.

Zusatz	Ausbeuten+)			
	Gesamtumsatz val-%	A++) val-%	B++) val-%	C++) val-%
$CoCl_2$	60,9	48,2	12,7	---
$MnCl_2$	69,1	42,6	---	26,5

+) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)

in Erscheinung, wenn das Gemisch aus GRIGNARD-Verbindung und Fremdmetallhalogenid zunächst einige Zeit sich selbst überlassen und dann erst mit der SCHIFFschen Base zur Reaktion gebracht wird. Wie Tabelle 9 zeigt, setzt sich Benzylidenbutylamin mit Gemischen aus Isopropylmagnesiumbromid und Mangan(II)-chlorid bzw. Kobalt(II)-chlorid, die in Aether 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt waren, beim Mangan(II)-chlorid zu 69,1 %, beim Kobalt(II)-chlorid nur zu 60,9% um. Gleichzeitig ist die Bildung des monomeren Reduktionsproduktes bei Kobalt(II)-

chlorid von 98,o val-% auf 12,7 val-% gesunken und beim Mangan(II)-chlorid vollständig ausgeblieben. Ebenso nimmt auch die Bildung des dimeren Reduktionsproduktes beim Mangan(II)-chlorid beträchtlich ab und sinkt von 54,3 val-% auf 26,5 val-% , während die Ausbeuten an normalem Addukt erhöht sind (42,6 val-% beim Mangan(II)-chlorid und 48,2 val-% beim Kobalt(II)-chlorid gegenüber 15,5 val-% bzw. o val-% bei Zusatz des GRIGNARD-Reagenzes zum Gemisch aus SCHIFFscher Base und Schwermetallhalogenid gemäß Tabelle 1).

Auf die Bedeutung des „status nascendi" für die Wirksamkeit des aus dem GRIGNARD-Reagenz und dem Fremdmetallhalogenid entstehenden Metalls weisen auch Befunde von M.S.KHARASCH und E.K.FIELDS (6) hin. Während bei Zusatz von Kobalt(II)-chlorid die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Brombenzol vorwiegend Diphenyl liefert, bleibt die Reaktion bei Anwesenheit von fein verteiltem, sog. pyrophorem Kobalt vollständig aus.

Die Befunde in den Tabellen 8 und 9 sind so zu deuten, daß der Umsatz von SCHIFFscher Base am größten ist, wenn sie mit dem aus dem GRIGNARD-Reagenz und dem zugesetzten Fremdmetallhalogenid gebildeten Metall „in statu nascendi", sozusagen mit dem a t o m a r e n Fremdmetall in Reaktion treten kann. Haben die Fremdmetallatome Gelegenheit und Zeit, sich vor dem Zusammentreffen mit der SCHIFFschen Base zu größeren Aggregaten (kolloiden oder grob dispersen Teilchen) zusammenzulagern, so nimmt ihre Reaktionsfähigkeit und damit auch das Ausmaß an Reduktion der SCHIFFschen Base ab, während die normale Adduktbildung, die bei Anwesenheit von hochaktivem Fremdmetall in den Hintergrund gedrängt ist, gleichzeitig wieder stärker in Konkurrenz treten kann.

2) Die gasförmigen Nebenprodukte bei den GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart von Schwermetallhalogeniden

Neben dem Auftreten von Reduktionsprodukten ist bei der Umsetzung SCHIFFscher Basen mit GRIGNARD-Verbindungen in Anwesenheit von Schwermetallhalogeniden auch die Gasentwicklung ein auffallendes Merkmal. Sie wird durch die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem GRIGNARD-Reagenz veranlaßt und ist gleichfalls einer eingehenden qualitativen und quantitativen Untersuchung unterzogen worden. Die Bestimmung erfolgte auf gas-chromatographischem Wege wiederum an Hand der Modellreaktion zwischen Benzylidenbutylamin und Isopropylmagnesiumbromid mit Zusätzen von Kobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Chrom(III)-chlorid bzw. Mangan(II)-chlorid. Als gasförmige Nebenprodukte liessen sich dabei Propan und Propylen nachweisen.

Wie Tabelle 10 (Seite 39) zeigt, sind die durch die einzelnen Fremdmetallchloride entwickelten Gasmengen recht unterschiedlich. Beim Vergleich mit den Ausbeuten an Reduktionsprodukten ergeben sich nur für das Propylen eindeutige Beziehungen. Die Propylenmenge beträgt stets nahezu 90% der Ausbeute an Reduktionsprodukten+)(Tabelle 10, Spalten 2,3 und 7),während

+) Der Unterschied zwischen den Ausbeuten an Reduktionsprodukten der SCHIFFschen Base und Propylen kommt dadurch zustande, daß geringe Mengen des Gases im Reaktionsgemisch gelöst bleiben und daß ausserdem geringe Anteile von Isopropyl-Radikalen zu 2,3-Dimethylbutan dimerisieren, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit (Kp760 = 58°C) ebenfalls im Reaktionsgemisch verbleibt (vgl. auch Seite 62)

Tabelle 10 : Die gasförmigen Nebenprodukte der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Schwermetallchloriden

Normalansatz : 20 mmol Benzylidenbutylamin
40 mmol Isopropylmagnesiumbromid
1 mmol Schwermetallchlorid

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Lösung wurde jeweils der Mischung aus SCHIFF-scher Base und Schwermetallchlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37° C

Metall-zusatz	Gesamtausbeuten an Reduktionsprodukten der SCHIFFschen Base	Ausbeuten an		Überschuß		Stöchiometrisches Verhältnis	
		Propylen+)	Propan	Propylen	Propan	Propylen+) / Redukt.-Prod	Propan / Redukt.-Prod.
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
1	2	3	4	5	6	7	8
$CoCl_2$	19,05	17,30	4,30	13,00	---	0,91	0,23
$FeCl_3$	15,50	13,95	9,05	4,90	---	0,90	0,58
$CrCl_3$	16,05	15,45	6,65	8,80	---	0,88	0,41
$MnCl_2$	6,24	5,65	9,55	---	3,90	0,90	1,53

+) vgl. Fußnote Seite 38.

das Verhältnis Propan : Reduktionsprodukt (Spalte 8) starken Schwankungen unterworfen ist.

Auffallend ist weiterhin, daß bei den Umsetzungen mit Kobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Chrom(III)-chlorid mehr Propylen erzeugt wird als Propan, während bei Mangan(II)-chlorid umgekehrt erheblich mehr Propan als Propylen entsteht (Tabelle 10, Spalten 3 und 4). Diese Unterschiede stehen offenbar in engem Zusammenhang mit den verschiedenartigen Reaktionsabläufen, die beim Kobalt(II)-chlorid und beim Mangan(II)-chlorid zu beobachten sind und beim Kobalt(II)-chlorid ausschließlich monomeres Reduktionsprodukt, beim Mangan(II)-chlorid dagegen bevorzugt dimeres Reduktionsprodukt liefern. Da aber das gebildete Propylen in allen Fällen stöchiometrisch nahezu gleich der Ausbeute an Reduktionsprodukt ist, kommt ihm unzweifelhaft für die Aufklärung der Reaktionsmechanismen die größere Bedeutung zu.

Die Bildung von Propan und Propylen kann durch Disproportionierung der nach Gleichung XXV entstehenden Isopropyl-Radikale aus dem GRIGNARD-Reagenz gemäß Gleichung XXVI erfolgen:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\rangle Me \longrightarrow :Me + 2\ CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 \qquad (XXV)$$

$$2\ CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH\text{-}CH_3 \qquad (XXVI)$$

Propylen kannaber auch allein entstehen, indem das Isopropyl-Radikal ein ß-Wasserstoffatom $^{\bullet}H$ abgibt, das in die Hydrierung

$$CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + {}^{\bullet}H \qquad (XXVII)$$

der -C=N-Bindung der SCHIFFschen Base miteingeht (XXVII). Beide Reaktionswege erscheinen für die GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart von Fremdmetallhalogeniden ebenso bedeutungsvoll wie die unterschiedlichen Reduktionsvorgänge. Sie stehen mit ihnen offensichtlich in enger Verbindung und bieten eine Handhabe , tiefer in die Zusammenhänge des Reaktionsgeschehens einzudringen, wie in den nächsten Abschnitten am Beispiel der Umsetzungen mit Kobalt(II)-chlorid und Mangan(II)-chlorid gezeigt wird.

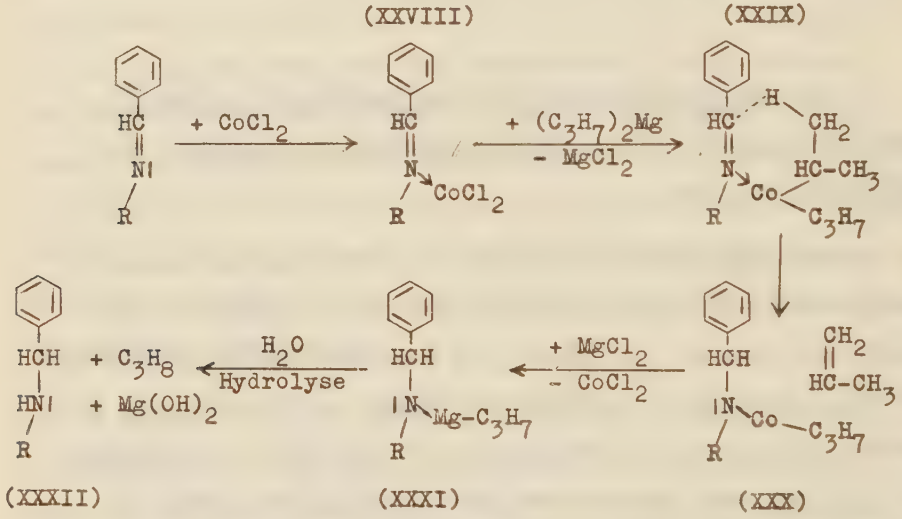
3) Die Reaktionsvorgänge bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid

Die Deutung der Beobachtungen bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid – Bildung des monomeren Reduktionsproduktes Benzylbutylamin ; Bildung von Propan und Propylen mit erheblichem Überschuß an Propylen – ist nur unter der Annahme möglich, daß zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander ablaufen, von denen eine ausschließlich zur Bildung von Propylen und die andere zur Bildung von Propylen und Propan führt.

(a) Reaktionsablauf unter Bildung von Propylen

Die Entstehung von Propylen allein kann durch eine Reaktionsfolge gemäß XXVIII - XXXII erklärt werden. Der erste Schritt auf diesem Reaktionswege ist die Bildung einer Komplexverbindung nach Art der Formel XXVIII aus SCHIFFscher Base und Kobalt(II)-chlorid .

Für die Bildung eines solchen Zwischenproduktes spricht das Auftreten einer tief blauen Färbung beim Vermischen von Kobalt(II)-chlorid mit Benzylidenbutylamin. Ebenso erfährt das IR-Spektrum der SCHIFFschen Base (Abb.8) wesentliche Änderungen. Vor allem wird die C=N-Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} erheblich verstärkt und durch Aufspaltung verbreitert, was für einen Eingriff des Kobalt(II)-Ions in die -C=N-Doppelbindung spricht. Auch macht sich der Einfluß an vielen Stellen des Spektrums durch Intensitätsänderungen (↑) der Banden und auch durch Verschiebungen der Bandenmaxima (⇑) bemerkbar.



Die Verbindung XXVIII unterliegt auf einem im einzelnen noch nicht bekanntem Wege dem Austausch mit dem Diisopropyl-Magnesium $(C_3H_7)_2Mg$ des GRIGNARD-Reagenzes. Über das hypothetische Zwischenprodukt XXIX entsteht weiterhin unter Abspaltung von Propylen und anschliessend über die Benzylbutylamin-Kobalt-Verbindung XXX durch Austausch von Kobalt gegen Magnesium Isopropylbenzylbutylamino-Magnesium (XXXI). Dabei bildet sich Kobalt(II)-chlorid $CoCl_2$ zurück. Es kann erneut mit SChIFFscher

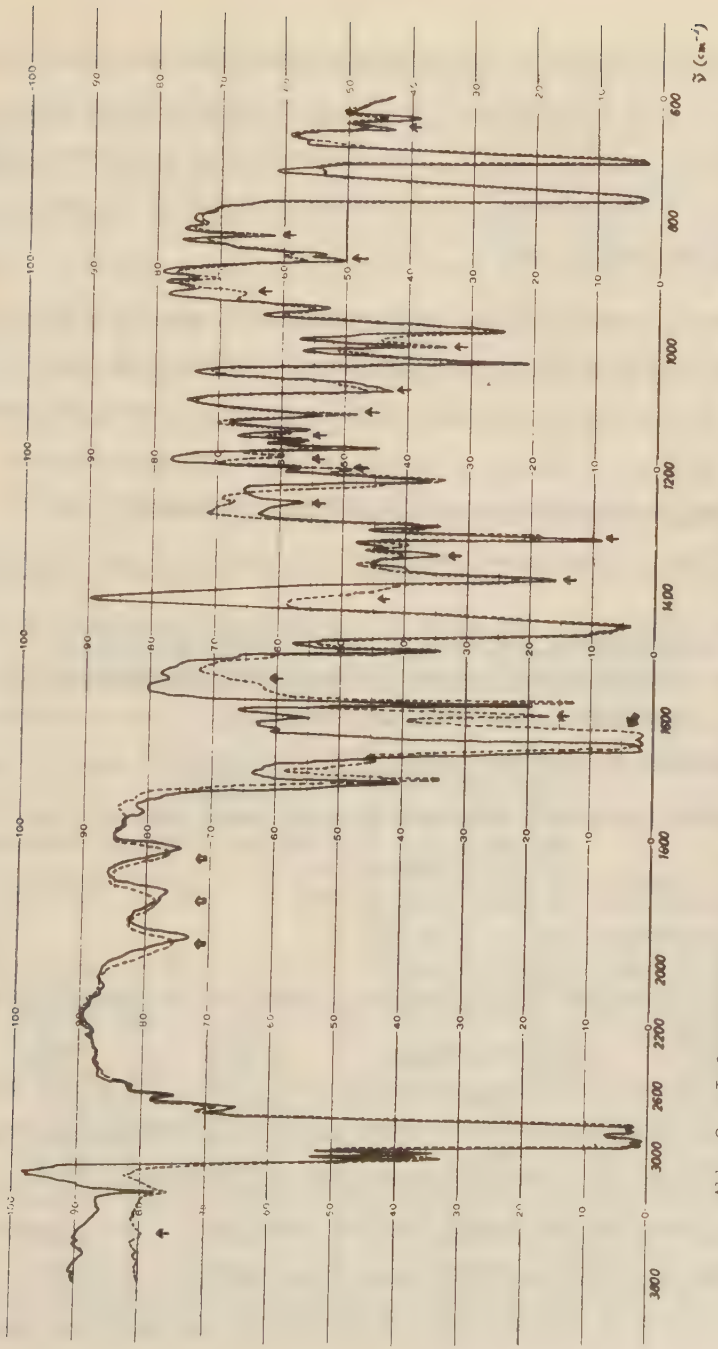


Abb. 8 : Infrarotspektrum von Benzylidenbutylamin mit und ohne Zusatz von Kobalt(II)-chlorid

----- mit $CoCl_2$ —— ohne $CoCl_2$

Base in Reaktion treten und so katalytisch eine weitere Reaktionskette in Gang setzen. Das Isopropylbenzylbutylamino-Magnesium geht schließlich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Hydrolyse in Benzylbutylamin (XXXII), Propan und Magnesiumhydroxyd über.

Es ist denkbar, daß auch der zweite Isopropyl-Rest der GRIGNARD-Verbindung in gleicher Weise mit der SCHIFFschen Base reagiert wie der erste. Das ist aber offensichtlich nicht der Fall. Wie Tabelle 11 zeigt, vermögen von der GRIGNARD-Verbindung je 2 mol C_3H_7-MgBr bzw. je 1 mol $(C_3H_7)_2Mg \cdot MgBr_2$ nur 1 mol SCHIFFscher Base unter Bildung von jeweils 1 mol Propylen

Tabelle 11 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit unterschiedlichen Mengen Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
2,5 mmol Kobalt(II)-chlorid

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionszeit : 10 Min. bzw. 4 Std.

Reaktionstemperatur : 35 - 38° C.

SCHIFFsche Base	GRIGNARD-Reagenz	Ausbeute an Benzylbutylamin	
Benzyliden-butylamin	C_3H_7 / C_3H_7 > $Mg \cdot MgBr_2$	nach 10 Min.	nach 4 Std.
mmol	mmol	mmol	mmol
50,o	50,o	49,o	49,o
50,o	37,5	37,9	---
50,o	25,o	25,4	24,4
50,o	12,5	12,3	---

umzusetzen, trotzdem stöchiometrisch eigentlich 2 C_3H_7-Reste von der GRIGNARD-Verbindung für die Reaktion zur Verfügung gestellt werden könnten. So bilden sich aus 50 mmol Benzylidenbutylamin und 25 mmol $(C_3H_7)_2Mg \cdot MgBr_2$ nach 10 Minuten bzw. 4 Stunden jeweils nur 25,4 bzw. 24,4 mmol Benzylbutylamin, während ein völliger Umsatz der C_3H_7-Reste der GRIGNARD-Verbindung eine doppelt so hohe Ausbeute (etwa 50 mmol Benzylbutylamin) erwarten lassen müßte.

(b) Reaktionsablauf unter Bildung von Propylen und Propan

Das Reaktionsschema des vorhergehenden Abschnittes vermag nur die Bildung von Propylen, nicht aber die von Propan zu erklären. Seiner Entstehung muß daher ein anderer Mechanismus zugrundeliegen. Eine Deutungsmöglichkeit bietet sich an, wenn man eine direkte Einwirkung des Kobalt(II)-chlorids auf die GRIGNARD-Verbindung (vgl. Seite 31) mit in Betracht zieht.

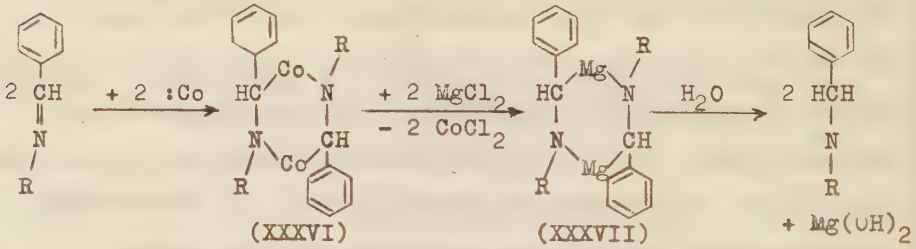
$$(C_3H_7)_2Mg \cdot MgBr_2 + CoCl_2 \longrightarrow (C_3H_7)_2Co + MgBr_2 + MgCl_2 \qquad \text{(XXXIII)}$$

$$(C_3H_7)_2Co \longrightarrow 2\ CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 + :Co \qquad \text{(XXXIV)}$$

$$2\ CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH\text{-}CH_3 \qquad \text{(XXXV)}$$

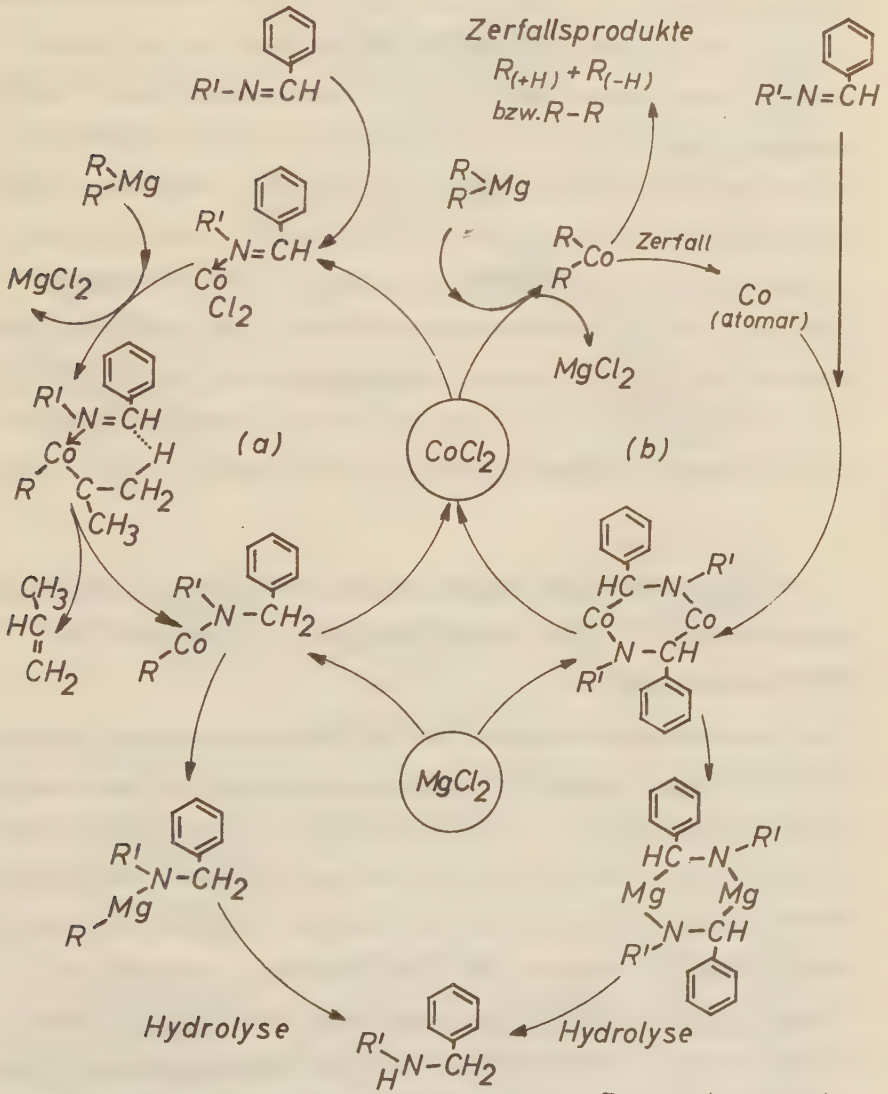
Dabei setzt sich das Isopropylmagnesiumbromid in einem ersten Reaktionsschritt (Gleichung XXXIII) mit dem Kobalt(II)-chlorid zu dem unbeständigen Diisopropyl-Kobalt um, das sofort in atomares Kobalt :Co und Isopropyl-Radikal $CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3$ zerfällt (XXXIV). Die Isopropyl-Radikale disproportionieren zu Propan und Propylen (XXXV) oder dimerisieren zu einem geringen

Teil zu 2,3-Dimethylbutan (vgl. Fußnote Seite 38). Das hochaktive atomare Kobalt verbindet sich mit der SCHIFFschen Base zum Zwischenprodukt XXXVI. Durch Umsetzung mit Magnesiumhalogenid wird nachfolgend Kobalt gegen Magnesium unter Bildung von XXXVII ausgetauscht, während sich Kobalt(II)-chlorid zurückbildet und erneut mit dem GRIGNARD-Reagenz in Reaktion treten kann. Das Produkt XXXVII geht bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches schließlich durch Hydrolyse mit Wasser in Benzylbutylamin und Magnesiumhydroxyd über. Bei diesem Reaktionsablauf entfallen stöchiometrisch auf 1 mol umgesetzter SCHIFFscher Base je 1 mol Propan und Propylen.



Die beiden Reaktionsabläufe (a) und (b) lassen sich gemäß Abbildung 9 zu einem Schema vereinigen, in dem das Kobalt(II)-chlorid eine zentrale Stellung einnimmt. Aus den Befunden nach Tabelle 10 (Seite 39) über die Umsetzung von 20 mmol Benzylidenbutylamin mit 40 mmol Isopropylmagnesiumbromid C_3H_7-MgBr in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid mit Ausbeuten von 17,3 mmol Propylen und 4,3 mmol Propan ergibt sich demnach, daß etwa 3/4 der umgesetzten SCHIFFschen Base gemäß Reduktionszyklus (a) unter ausschließlicher Bildung von Propylen und etwa 1/4 gemäß Zyklus (b) unter Bildung äquimolarer Mengen Propylen und Propan reagiert hat. Das Schema (Abb.9) vermag

Abb. 9: Reaktionsschema der durch Kobalt(II)-chlorid katalysierten Grignard-Reduktion Schiffscher Basen



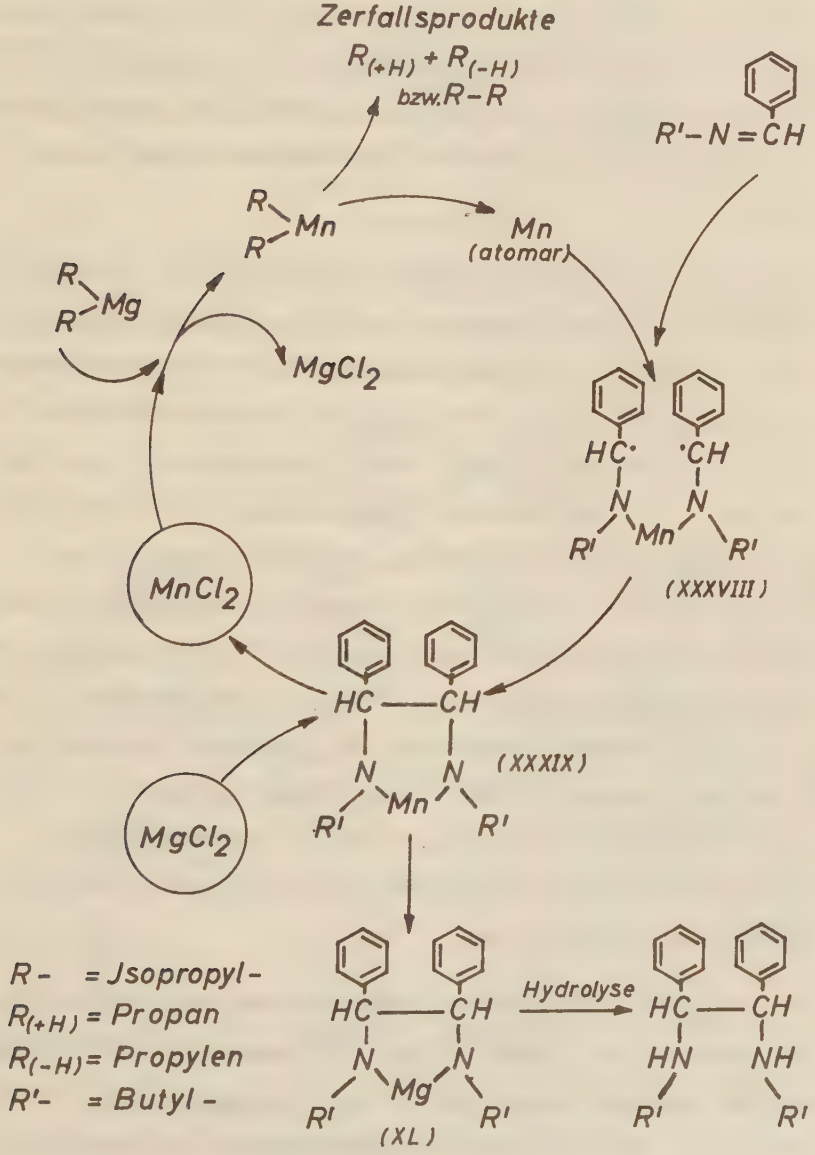
gleichzeitig auch zu erklären, warum die Ausbeute an monomerem Reduktionsprodukt abnimmt, wenn gemäß Seite 34 das Kobalt(II)-chlorid vor der Umsetzung nicht der SCHIFFschen Base, sondern dem GRIGNARD-Reagenz zugesetzt wird. Da in diesem Fall nur der Reaktionsweg (b) bis zum atomaren Kobalt abläuft und das Kobalt Zeit und Gelegenheit hat, sich zu größeren inaktiven Aggregaten zusammenzulagern, steht nach der Zugabe der SCHIFFschen Base nur mehr ein Teil des Kobalts für die Inganghaltung der beiden Reduktionszyklen zur Verfügung. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich herabgesetzt und führt zu einem langsameren Umsatz an SCHIFFscher Base, sodaß die an sich träge verlaufende Adduktbildung mit den Reduktionsvorgängen merklich in Konkurrenz treten kann.

4) Die Reduktionsvorgänge bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid

Das unterscheidende Merkmal der GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen mit Mangan(II)-chlorid gegenüber den Umsetzungen mit Kobalt(II)-chlorid ist zwar die Bildung dimerer Reduktionsprodukte, doch treten auch bei den gasförmigen Nebenprodukten wesentliche Unterschiede in Erscheinung. Während bei Kobalt(II)-chlorid die Bildung von Propylen überwiegt, entsteht mit Mangan(II)-chlorid ein beträchtlicher Überschuß an Propan. Jedoch stimmt die Propylenausbeute stöchiometrisch mit der Gesamtausbeute an Reduktionsprodukten überein (vgl.Tabelle 10+).

+) vgl. Fußnote Seite 38

Abb. 10: Reaktionsschema der durch Mangan(II)-chlorid katalysierten Grignard-Reduktion Schiffscher Basen



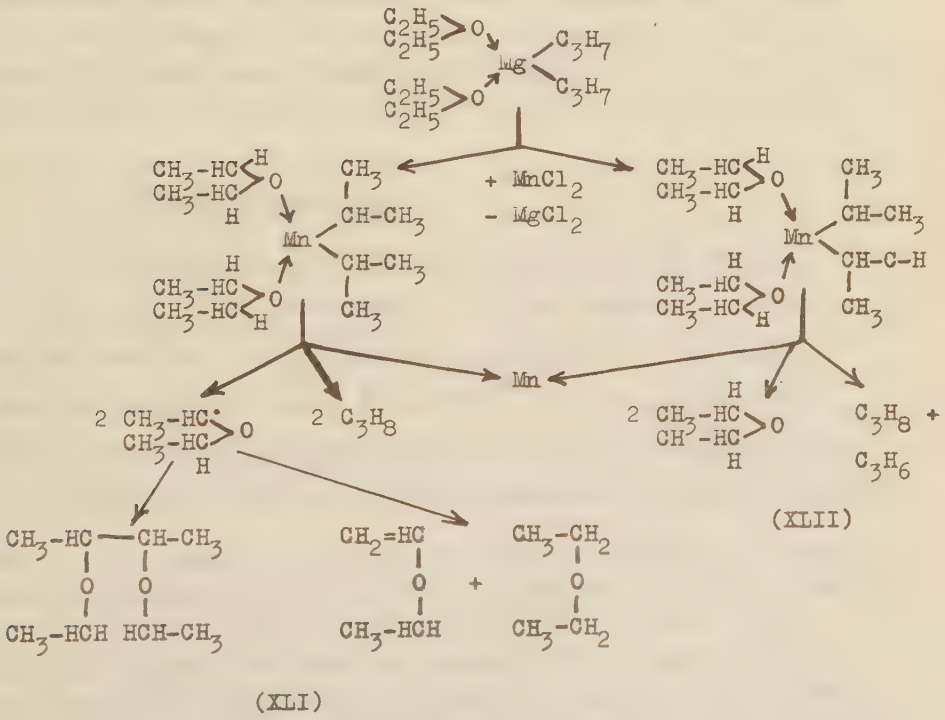
Läßt man zunächst den Überschuß an Propan ausseracht, so läßt sich für die GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid ein ähnliches Reaktionsschema aufstellen wie für den Reduktionszyklus (b) der Umsetzung mit Kobalt(II)-chlorid. Für die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid ist in Abbildung 10 (Seite 49) ein solches Schema wiedergegeben.

In einem ersten Reaktionsschritt entsteht durch direkte Einwirkung von Mangan(II)-chlorid auf die GRIGNARD-Verbindung das unbeständige Diisopropyl-Mangan, das in atomares Mangan und Isopropyl-Radikale zerfällt. Die Isopropyl-Radikale disproportionieren wie bei der Kobalt-Umsetzung zu Propan und Propylen oder dimerisieren zu einem geringen Teil zu 2,3-Dimethylbutan. Das atomare Mangan verbindet sich mit der SCHIFFschen Base zu dem radikalischen Zwischenprodukt XXXVIII, das zur Verbindung XXXIX dimerisiert und durch Austausch des Mangans gegen Magnesium schließlich in N,N'-Dibutyl-χ,χ'-diphenylaethylendiamin-Magnesium (XL) übergeht, während das Mangan als Mangan(II)-Ion in den Zyklus zurückkehrt. Die Verbindung XL wird schließlich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu N,N'-Dibutyl-χ,χ'-diphenylaethylendiamin hydrolisiert.

Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Reduktionszyklus (b) der Umsetzung mit Kobalt(II)-chlorid besteht in der Annahme, daß das atomare Mangan nur mit dem N- , nicht aber mit dem C-Atom der -C=N-Gruppe der SCHIFFschen Base in Reaktion zu

treten vermag. Hierbei entstehen Aldimyl-Radikale, die zur Aethylendiamin-Verbindung dimerisieren.

Die Ursache für die Enstehung des überschüssigen Propans läßt sich vorläufig nicht eindeutig klären. Doch liegt die Vermutung nahe, daß sie auf eine Umsetzung des GRIGNARD-Reagenzes mit dem als Lösungsmittel dienenden Aether zurückgeht. Besonders der Teil des Aethers, der als Aetherat des Organomagnesiumhalogenids vorliegt, dürfte bei dem Reaktionsgeschehen einem Angriff durch das aktive Mangan zugängig sein und könnte dabei nach Schema XLI über ein Diisopropylmangandiaetherat unter Bildung einer radikalischen Zwischenstufe in 2,3-Butandioldiaethylaether oder in Vinylaether übergehen,wobei gleichzeitig Propan entsteht. Versuche,solche Produkte nachzuweisen, haben bisher allerdings keinen Erfolg gehabt.



(XLI)

(XLII)

Nach dem Schema XLII dagegen geht die Bildung von Propan und Propylen vonstatten, indem zwischen den Isopropyl-Resten ein ß-Wasserstoffatom ausgetauscht wird. In beiden Fällen entsteht atomares Mangan, das in dem Reduktionszyklus der GRIGNARD-Umsetzung SCHIFFscher Basen die Bildung des Dialdimyl-Mangan-Radikals XXXVIII und somit die Bildung dimerer Reduktionsprodukte bewirkt.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Untersuchungsmaterial

1) Benzylidenbutylamin (SCHIFFsche Base)

Als SCHIFFsche Base diente Benzylidenbutylamin, das nach bekanntem Verfahren durch Kondensation von Benzaldehyd mit Butylamin hergestellt war. Die Darstellung erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen :

106 g (= 1 mol) Benzaldehyd werden unter Kühlung in kleinen Anteilen mit 68 g (= 1 mol) Butylamin versetzt. Nach Verdünnen mit etwa dem gleichen Volumen Chloroform wird das abgeschiedene Wasser im Scheidetrichter abgetrennt und die verbleibende Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels destilliert man Benzylidenbutylamin im Vakuum bei 12 Torr (Kp_{12}= 112°).

2) GRIGNARD-Reagentien

Als GRIGNARD-Reagentien fanden Isopropylmagnesiumchlorid, -bromid und -jodid Verwendung. Zu ihrer Darstellung wurden Magnesiumspäne hohen Reinheitsgrades verwendet, in denen spektralanalytisch außer Spuren von Eisen ($<$ 0,01%) keine Verunreinigungen durch andere Fremdmetalle nachweisbar waren. Die Herstellung erfolgte im Normalansatz mit folgenden Mengen :

Man läßt in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter 0,4 mol Isopropylhalogenid in 50 ml Aether zu 9,7 g (= 0,4 g-atom) Magnesium in 150 ml Aether unter Kühlung langsam zutropfen und erwärmt nach beendeter Zugabe noch etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad. Von der durch Glaswolle filtrierten und mit Aether auf 250 ml verdünnten Lösung werden

20 ml zur Bestimmung des Organomagnesiumhalogenids mit 50 ml Eiswasser hydrolisiert. Nach Zusatz von 100 ml n/2 H_2SO_4-Lösung und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad titriert man mit n/2 Natronlauge gegen Phenolphtalein zurück. Der daraus sich ergebende Gehalt an RMgX wird als Grundlage für die Berechnung der bei den GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFFscher Basen jeweils einzusetzenden Menge GRIGNARD-Lösung verwendet.

3) Fremdmetallhalogenide (wasserfrei)

Die Metallhalogenide, die bei den GRIGNARD-Umsetzungen als Zusätze verwendet wurden, waren reinste Produkte des Handels. Sie wurden, soweit nötig, vor der Verarbeitung in geeigneter Weise sorgfältig getrocknet.

II. Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Anwesenheit von Fremdmetallsalzen

Die Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden erfolgten gemäß folgender Versuchsanordnungen :

Versuchsanordnung **A** :

Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Anwesenheit verschiedener Fremdmetallsalze (Tabellen 1,2,3,8,9,11):

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler werden, falls im Einzelfall nichts anderes vorgeschrieben ist (vgl. Tabellen), 8 g (=50 mmol) Benzylidenbutylamin, eine 100 mmol Isopropylmagnesiumhalogenid entsprechende Menge der nach Abschnitt 2 (Seite 53) hergestellten GRIGNARD-Lösung und 2,5 mmol Fremdmetallhalogenid gemäß der bei den verschiedenen Versuchen an-

gegebenen Reaktionsfolge bei 35-38°C miteinander zur Reaktion gebracht. Nach der jeweils angeführten Reaktionsdauer hydrolisiert man die Reaktionsgemische durch Eingießen in Eiswasser, trennt die aetherische Phase von der wässrigen, nachdem die Hauptmenge des ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyds zur Vermeidung von Emulsionsbildung durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht ist, und schüttelt diese dreimal mit je 50 ml Chloroform aus. Die vereinigten Aether- und Chloroformphasen werden zunächst mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und schließlich durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand gelangt zur analytischen Untersuchung mittels CRAIG-Verteilung gemäß Abschnitt III (Seite 56).

Versuchsanordnung B :

Die zeitliche Abhängigkeit der Umsetzungen von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid und ihre Beeinflussung durch Mangan(II)-chlorid und Kobalt(II)-chlorid (Tabellen 4,5 und 6)

In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist und sich in einem Thermostaten von 37°C befindet, wird zu dem Gemisch aus 24,o g (=150 mmol) Benzylidenbutylamin und 7,5 mmol Mangan(II)-chlorid bzw. Kobalt(II)-chlorid in einem Guß eine 300 mmol Isopropylmagnesiumbromid entsprechende Menge der nach Abschnitt 2 (Seite 53) hergestellten GRIGNARD-Lösung hinzugegeben. Nach den angegebenen Reaktionszeiten entnimmt man mittels Pipette jeweils 20 ml des Reaktionsgemisches, hydrolisiert durch Einfließenlassen in Eiswasser und arbeitet weiter analog der Versuchsanordnung A.

III. Trennung und quantitative Bestimmung der Umsetzungsprodukte von Benzylidenbutylamin und Isopropylmagnesiumhalogeniden in Gegenwart von Fremdmetallsalzen

Die Trennung und quantitative Bestimmung der Umsetzungsprodukte von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogeniden erfolgte in einem aliquoten Teil von o,1 - o,2 g des Verdampfungsrückstandes der Chloroformausschüttelung aus Abschnitt II/A (Seite 54) durch multiplikative Verteilung nach CRAIG mittels der automatischen Verteilungsapparatur nach F.A.von METZSCH in einem 130-stufigen CRAIG-Grundprozeß. Als Lösungsmittelsystem diente eine Mischung von Chloroform, Methanol und 2%-ige Salzsäure im Mischungsverhältnis von 40 : 12 :48 Vol.Teilen bei einem Volumenverhältnis 1 : 1 (25 ml Oberphase : 25 ml Unterphase). Dieses Verfahren ermöglicht es, die bei der Umsetzung entstehenden 5 Reaktionsprodukte relativ einfach voneinander zu trennen und durch aminometrische Titration mit n/1oo p-Toluolsulfonsäurelösung in Chloroform quantitativ zu bestimmen, wenn man nach einem vereinfachten Verfahren unter Zusammenfassung der Einzelfraktionen zu Fraktionsgruppen arbeitet (H.SCHÖNENBERGER, H.THIES und K.BORAH (19)). Wie Abbildung 11 zeigt, sind die Reaktionsprodukte wie folgt auf die Elemente der Verteilungsbatterie verteilt :

Reaktionsprodukte:	Elemente:
C_r : (D,L)-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin	0 - 10
A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan	20 - 42
C_m : meso-N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin	45 - 73
B : Benzylbutylamin	102 - 119
D : Butylamin (aus nicht umgesetztem Benzylidenbutylamin)	120 - 130

Für die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten werden die Flüssigkeiten der zusammengehörigen Elemente zu Fraktionen vereinigt. Die einzelnen Fraktionen werden mit Natronlauge alkalisiert und nach Abtrennung der Chloroformphase noch einmal mit dem gleichen Volumen Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformphasen jeder Fraktion filtriert man durch ein trockenes Filter und titriert sie mit n/1oo p-Toluolsulfonsäurelösung in Chloroform gegen Dimethylaminoazobenzol als Indikator. Aus dem Verhältnis des Verbrauchs an n/1oo p-Toluolsulfonsäure bei der Titration der Einzelfraktionen zum Gesamtverbrauch von n/1oo p-Toluolsulfonsäure für alle Fraktionen ergibt sich die Ausbeute des in der Fraktion enthaltenen Reaktionsproduktes in Äquivalentprozenten (val-%), bezogen auf die eingesetzte SCHIFFsche Base. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 13 - 17 und 20 (Anhang, Seite I - VI IX) zusammengestellt.

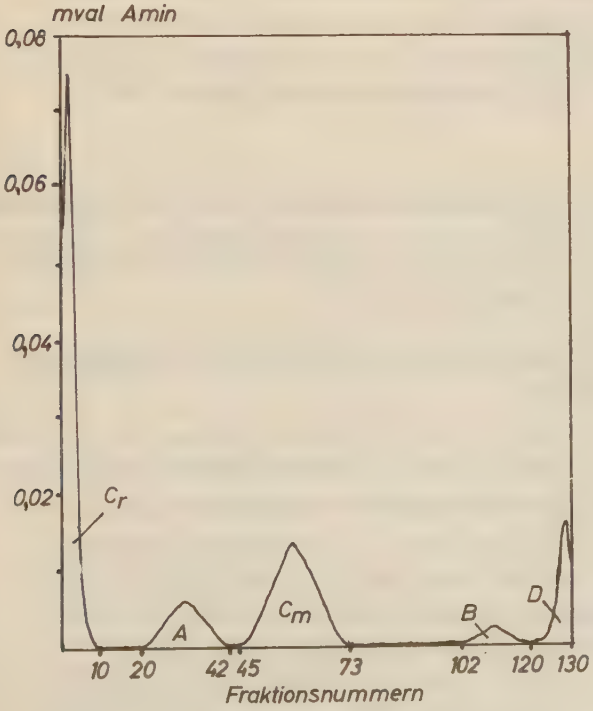


Abbildung 11 :

Auftrennung eines Reaktionsgemisches aus o,2 mol Isopropylmagnesiumbromid und o,1 mol Benzylidenbutylamin durch CRAIG-Verteilung

(nach K.BORAH(1))

IV. Die Umsetzung von Benzophenon mit iso-Butylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid (Tabelle 7)

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler werden 9,1 g (=50 mmol) Benzophenon, eine 100 mmol iso-Butylmagnesiumbromid entsprechende Menge der nach Abschnitt 2 (Seite 53) hergestellten GRIGNARD-Lösung und 2,5 mmol Kobalt(II)-chlorid in der angegebenen Reihenfolge bei 35-38°C zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stunde filtriert man das ausgeschiedene Magnesiumbenzhydrol unter Stickstoffdruck ab, wäscht mit Aether aus und hydrolisiert mit 10%-iger Schwefelsäure. Nach dem Ausschütteln mit Aether, Trocknen der Aetherphase mit wasserfreiem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Benzhydrol : Ausbeute 4,1 g ; Schmelzpunkt F = 66°C.

Das Filtrat aus dem Reaktionsgemisch wird ebenfalls mit 10%iger Schwefelsäure hydrolisiert. Man trennt die Aetherphase ab, entwässert sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampft zur Trockene. Das verbleibende Öl liefert beim Umkristallisieren aus Ligroin weiße Kristalle von Benzpinakon (Ausbeute: 2,7 g), die bei 175 - 178°C unter Zersetzung schmelzen.

V. Untersuchung der gasförmigen Nebenprodukte bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Fremdmetallchloriden (Tabelle 10)

1) Isolierung und Bestimmung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen

Die Isolierung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen erfolgte mittels der in Abbildung 12 wiedergegebenen Apparatur: Sie besteht aus einem Rundkolben R mit Anschützaufsatz A , Rückflußkühler K und Tropftrichter T . Die oberen Öffnungen von Kühler und Tropftrichter sind zum Druckausgleich bei der Zugabe des GRIGNARD-Reagenzes durch ein Dreiwegerohr D miteinander verbunden, dessen dritter Schenkel über die mit Eis-Kochsalz-Mischung (-20°C) gekühlte Falle F (zur Abscheidung nicht kondensierten Aetherdampfes) zum Meßrohr M führt.

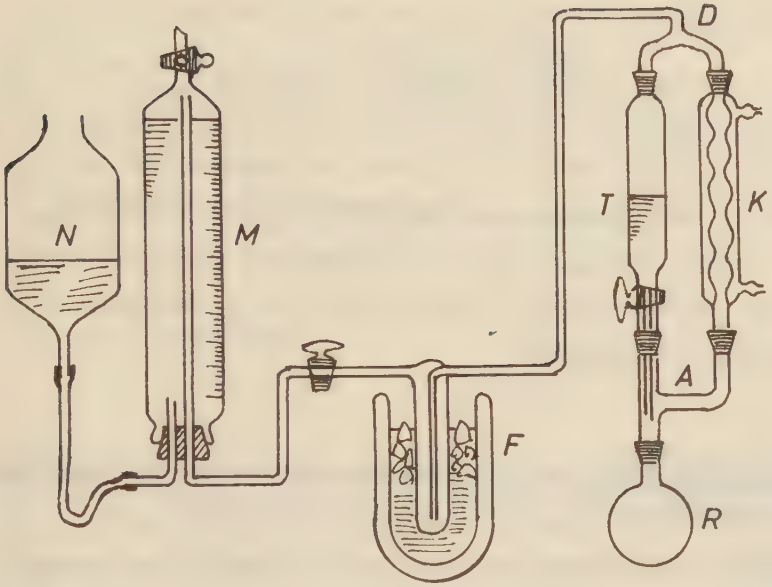


Abb. 12 : Gewinnung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen bei den GRIGNARD-Umsetzungen SCHIFF-scher Basen in Anwesenheit von Fremdmetallsalzen

Ihm schließt sich weiterhin das Niveaugefäß N an. Das Meßrohr enthält Wasser als Sperrflüssigkeit. Zur Gewinnung der Gase läßt man zu einem Gemisch von 3,2 g (= 20 mmol) Benzyliden-butylamin und 1 mmol Fremdmetallchlorid 30 ml (= 40 mmol) Isopropylmagnesiumbromid-Lösung zufließen. Die Gasentwicklung tritt spontan ein und führt zu einer Verdrängung von Wasser aus dem meßrohr. Der Versuch ist beendet, wenn sich der Flüssigkeits-spiegel im Meßrohr nicht mehr ändert.

Die entwickelte Gasmenge (in mmol) ergibt sich aus der Differenz der verdrängten Sperrflüssigkeit im Hauptversuch (H) und in einem Blindversuch (B) [+]) unter Reduktion des Gasvolumens auf

---

[+]) Durch den Blindversuch wird die Vermehrung des Aetherdampfes berücksichtigt, die durch Verdampfen von Aether bei der Über-führung der GRIGNARD-Lösung in das erwärmte Reaktionsgefäß R eintritt. Blindversuche mit gleichen Mengen reinen Aethers und GRIGNARD-Lösung ergaben sowohl mit als auch ohne SCHIFFsche Base im Meßrohr M gleiche Änderungen des Flüssigkeitsniveaus, entsprechend der obigen Vermehrung des Aetherdampfvolumens im Reaktionsgefäß R.

Normalbedingungen mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$m = \frac{(H-B)\cdot(p-p_w)\cdot T_o}{V_o \cdot p_o \cdot T} \quad (mmol) \; ;$$

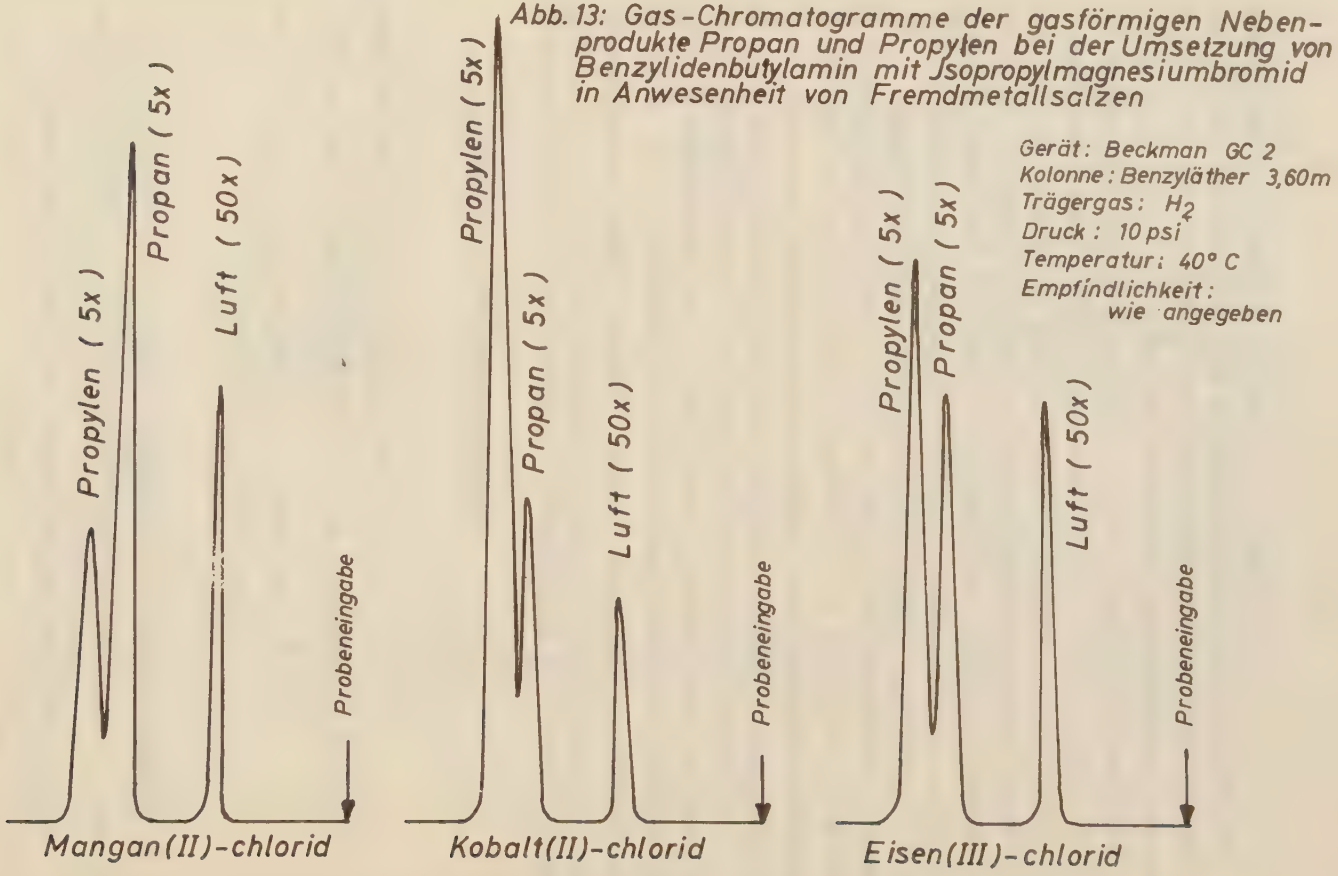
wenn die Volumina H und B in ml , der Luftdruck p und der Partialdruck des Wasserdampfes über der Sperrflüssigkeit p_w in torr sowie die Temperatur T in ^oK gemessen wird, und wenn man für T_o 273^oK , für p_o 760 Torr und für V_o das Molvolumen 22,415 l einsetzt.

2) Gas-chromatographische Trennung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen

Die Trennung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen erfolgte auf gas-chromatographischem Wege und wurde in dem Gas-Chromatographen Beckman GC 2 mittels Benzylaetherkolonne (30% auf Firebrick, C-22,42/60 mesh; Länge 3,60 m) bei 40^oC mit Wasserstoff von 10 psi als Trägergas durchgeführt. Die erhaltenen Gas-Chromatogramme sind in Abbildung 13 wiedergegeben. Neben der ersten durch Luft veranlaßten Bande entstanden in dem Chromatogramm nur noch zwei weitere, eng beieinander liegende, aber noch ausreichend getrennte Banden, die für Propan und Propylen typisch sind. Von ihnen gehört die vordere zum Propan, die hintere zum Propylen. Die Flächen dieser Banden wurden mittels der Höhenbreitenmethode ausgewertet, nach der die Bandenfläche F gleich dem Produkt aus der Bandenhöhe und der Halbbandenbreite $b_{1/2}$ ist :

$$F = b_{1/2} \cdot h \; ;$$

Abb. 13: Gas-Chromatogramme der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Anwesenheit von Fremdmetallsalzen



Diese Flächen sind unter Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeiten den Mengen der Gase direkt proportional. Da sich das Wärmeleitvermögen von Propan und Propylen wie o,9 : 1 verhält, ergibt sich für die beiden Gasanteile das Volumenverhältnis

$$\frac{V_{Propan}}{V_{Propylen}} = \frac{F_{Propan} \cdot o,9}{F_{Propylen}} \quad ;$$

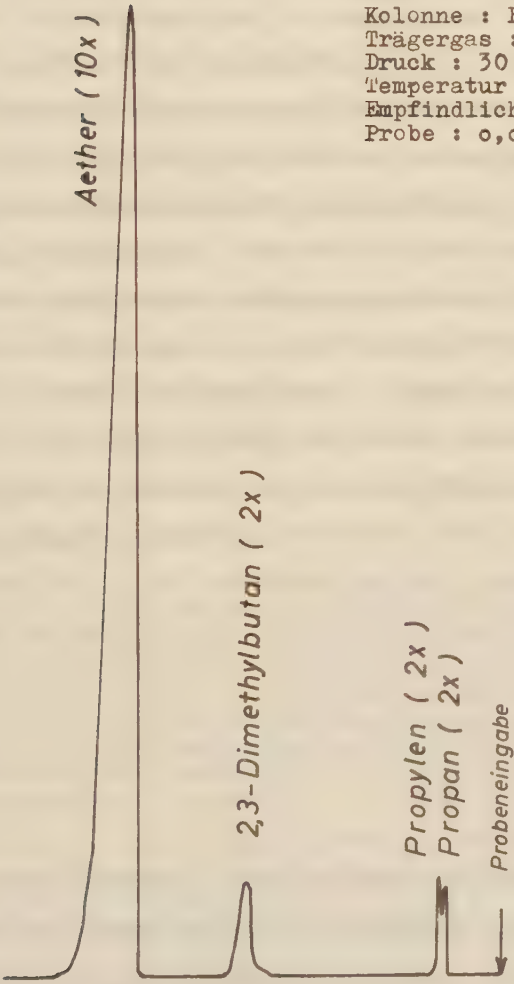
Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 18 und 19 (Anhang Seite VII und VIII) aufgeführt.

3) Nachweis von 2,3-Dimethylbutan

2,3-Dimethylbutan, das Dimerisierungsprodukt der Isopropyl-Radikale, besitzt einen Siedepunkt von 58°C und ist daher bei Zimmertemperatur nicht flüchtig, sondern verbleibt im Reaktionsgemisch. Um es nachzuweisen, wurden die flüchtigen Anteile eines Reaktionsgemisches aus 20 mmol Benzylidenbutylamin, 40 mmol Isopropylmagnesiumbromid C_3H_7-MgBr in aetherischer Lösung und 1 mmol Kobalt(II)-chlorid nach beendeter Reaktion abdestilliert. Eine Probe des Gesamtdestillates wurde der gas-chromatographischen Analyse unterworfen und ergab das in Abbildung 14 wiedergegebene Chromatogramm. Neben der hohen und intensiven Aetherbande finden sich zwei weitere kleine Banden. Von ihnen ist die der Aetherbande benachbarte Bande nach Form und Lage für 2,3-Dimethylbutan und die zweite aufgespaltene Bande für Propan und Propylen typisch. Die genaue quantitative Bestimmung dieser Komponenten war nicht möglich, doch läßt sich aus der Höhe der Banden abschätzen, daß im Gesamtdestillat etwa 1-2 mmol 2,3-Dimethylbutan und etwa je o,5 - 1 mmol Propan und Propylen vorhanden waren. Diese Mengen stehen der Größenordnung nach in guter Übereinstimmung mit der Differenz zwischen den Ausbeuten an Reduktionsprodukten der SCHIFFschen Base und an Propylen gemäß Spalte 2 und 3 der Tabelle 10 (Seite 39).

Abb. 14 : Gas-Chromatogramm des Destillates aus dem Reaktionsgemisch von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid

Gerät : Beckman GC 2
Kolonne : Benzylaether 3,60m
Trägergas : H_2
Druck : 30 psi
Temperatur : 70°C
Empfindlichkeit : wie angegeben
Probe : 0,01 ml



D. ZUSAMMENFASSUNG

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Einflüsse von Schwermetallhalogeniden auf die Umsetzungen SCHIFFscher Basen vom Typ der Benzylidenalkylamine mit GRIGNARD-Verbindungen zu studieren und den Mechanismus der Reaktionsvorgänge zu untersuchen. Vergleichende Untersuchungen der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in An- und Abwesenheit von Fremdmetallionen ergaben, daß die normale Adduktbildung unter Erweiterung des Kohlenstoffgerüstes durch die Ionen der Übergangsmetalle aus der 4.,6.,7. und 8. Gruppe des Periodensystems in weitgehendem Maße unterdrückt wird, während die Nebenreaktionen der monomeren und dimeren Reduktion stark gefördert werden. $MnCl_2$, $MnBr_2$ und $TiCl_3$ vermögen vor allem die dimerisierende Reduktion, $CoCl_2$, $FeCl_3$ und in geringerem Ausmaß auch $NiCl_2$ dagegen die monomere Reduktion zu begünstigen, während $CrCl_3$ beide Reduktionswege fördernd beeinflußt. Den stärksten Einfluß entfaltet $CoCl_2$; es veranlaßt in stürmischer Reaktion ausschließlich die Bildung von monomerem Reduktionsprodukt. Die übrigen einflußnehmenden Ionen bewirken keine so extremen Abwandlungen der Reaktionsvorgänge; bei ihnen bildet sich daher stets auch eine merkliche Menge normalen Addukts.

Die Änderung des Reaktionsablaufes durch Fremdmetallzusatz führt meist zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gesamtumsatzes. Doch ist das Ausmaß bei den einzelnen Metallionen unterschiedlich und nimmt in der Reihenfolge $TiCl_3 < NiCl_2 < MnCl_2 < FeCl_3 < CrCl_3 < CoCl_2$ zu.

Die Beeinflussung ist weiterhin von der Konzentration des zugesetzten Metallsalzes und von der Halogenkomponente der GRIGNARD-Verbindung abhängig. Die Ausbeuten an Reduktionsprodukten nehmen mit steigender Metallsalzkonzentration und in der Reihenfolge Isopropylmagnesiumjodid : -bromid : -chlorid zu.

Auffallende Merkmale bei der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Anwesenheit von Fremdmetallsalzen sind auch noch die lebhafte Bildung der gasförmigen Nebenprodukte Propan und Propylen und die starke Verfärbung des Reaktionsgemisches. Während das gebildete Propylen den Ausbeuten an Reduktionsprodukten stets annähernd äquivalent ist, unterliegt dagegen das Verhältnis zwischen den Ausbeuten an Propan und Reduktionsprodukten von Metall zu Metall erheblichen Schwankungen. Die Verfärbung der Reaktionsgemische wird durch Reduktion der Fremdmetallhalogenide zu kolloid gelöstem Metall veranlaßt.

Eingehende Untersuchungen der GRIGNARD-Umsetzungen in Anwesenheit von Kobalt(II)-chlorid und Mangan(II)-chlorid haben gezeigt, daß der Bildung von atomarem Metall aus den Fremdmetallzusätzen für die Entstehung der Reduktionsprodukte der SCHIFFschen Base entscheidende Bedeutung zukommt. Die Befunde führen zu dem Schluß, daß die Metallatome mit den SCHIFFschen Basen Organometallverbindungen eingehen, die bei Mangan vorwiegend zu dimeren Reduktionsprodukten bzw. beim Kobalt ausschließlich zum monomeren Reduktionsprodukt führen. Die Analyse der

Reaktionsmechanismen wird dadurch erschwert, daß mehrere sich überlagernde Reaktionszyklen die Reaktionsabläufe komplizieren. Deshalb ist es auch noch nicht möglich, bei der durch Kobalt(II)-chlorid katalysierten monomeren Reduktion SCHIFFscher Basen den geschwindigkeitsbestimmenden monomolekularen oder pseudomonomolekularen Reaktionsschritt eindeutig zuzuordnen.

E. A N H A N G

TABELLEN

Tabelle 12 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid unter Zusatz von Metallhalogeniden

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Metallhalogenid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 54

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallhalogenid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C

+) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäurelösung (vgl. Seite 57)

++) A : α-Phenyl-x-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-x,x'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)
C_r = Racemform; C_m = Mesoform
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

+++) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die SCHIFFsche Base.

Zusatz	Gesamtverbrauch+) ml	A++) Verbrauch+) ml	A++) Ausbeute+++) val-%	B++) Verbrauch ml	B++) Ausbeute val-%	C_r++) Verbrauch ml	C_r++) Ausbeute val-%	C_m++) Verbrauch ml	C_m++) Ausbeute val-%	D++) Verbrauch ml	D++) Ausbeute val-%
kein	55,7	15,6	28,o	2,45	4,4	--	--	--	--	37,65	67,6
kein	44,7	13,85	31,o	3,25	7,3	--	--	--	--	27,6	61,7
kein	57,o	21,7	38,1	3,25	5,7	--	--	--	--	32,o5	56,2
$AlCl_3$	45,5	13,7	30,1	1,8	4,o	--	--	--	--	30,o	65,9
$CaCl_2$	45,7	17,4	38,2	(o,2)	Spuren	--	--	--	--	28,1	61,3
$TiCl_3$	42,7	11,o	25,8	2,8	6,5	9,3	21,8	1,7	4,o	17,9	41,9
VCl_3	38,7	16,7	43,2	1,5	3,9	--	--	--	--	20,5	52,9
$CrCl_3$	45,2	3,o	6,7	31,7	70,1	5,9	13,1	3,5	7,7	1,1	2,4
$MnCl_2$	47,o	7,3	15,5	2,6	5,5	15,6	33,2	10,2	21,7	11,3	24,1
$MnBr_2$	51,o	6,o	11,8	3,7	7,4	15,1	29,6	14,o	27,4	12,2	23,9
$FeCl_3$	43,45	4,5	10,4	33,65	77,4	--	--	--	--	5,3	12,2
$CoCl_2$	42,7	--	--	41,85	98,o	--	--	--	--	o,85	2,o
$NiCl_2$	56,2	21,3	37,9	11,45	20,4	--	--	--	--	23,45	41,7
$CuCl_2$	52,1	15,o	28,8	2,5	4,8	--	--	--	--	34,6	66,4
CuCl	49,45	17,85	36,1	2,85	5,8	--	--	--	--	28,75	58,1
$ZnCl_2$	43,5	15,8	36,3	1,4	3,2	--	--	--	--	26,3	60,5
$HgCl_2$	43,9	13,5	30,7	(o,15)	Spuren	--	--	--	--	30,25	68,9
$PbCl_2$	44,2	12,4	28,1	1,9	4,3	--	--	--	--	29,9	67,6

Tabelle 13 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumhalogenid unter Zusatz von Mangan(II)-chlorid bzw. Kobalt(II)-chlorid (vgl.Tabelle 2 u. 3)

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
verschiedene Mengen Metallchlorid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 54

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C

1) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäure-lösung (vgl. Seite 57)

2) A : α-Phenyl-α-butylamino-β-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt)
C_r = Racemform; C_m = Mesoform
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

3) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base

4) Mittelwerte ; Einzelergebnisse vgl.Tabelle 12 (Seite I-II)

Zusatz Art	Zusatz Menge mmol	GRIGNARD-Reagenz	Gesamtverbrauch[1] ml	A[2] Verbrauch[1] ml	A[2] Ausbeute[3] val-%	B[2] Verbrauch ml	B[2] Ausbeute val-%	C_r[2] Verbrauch ml	C_r[2] Ausbeute val-%	C_m[2] Verbrauch ml	C_m[2] Ausbeute val-%	D[2] Verbrauch ml	D[2] Ausbeute val-%
--	--	C_3H_7-MgJ	37,7	6,0	15,9	1,8	4,8	--	--	--	--	29,9	79,3
--	--	C_3H_7-MgBr[4]	--	--	32,7	--	5,8	--	--	--	--	--	61,5
--	--	C_3H_7-MgCl	39,05	12,5	32,0	(0,2)	Spuren	--	--	--	--	26,55	68,0
$MnCl_2$	0,5	C_3H_7-MgJ	46,8	5,4	11,5	3,15	6,7	2,9	6,2	2,65	5,7	32,7	69,9
$MnCl_2$	2,5	C_3H_7-MgJ	35,0	5,15	14,7	2,5	7,1	6,05	17,3	5,4	15,4	15,9	45,5
$MnCl_2$	0,25	C_3H_7-MgBr	51,8	12,5	24,2	2,1	4,0	7,25	14,0	5,95	11,4	24,0	46,4
$MnCl_2$	0,5	C_3H_7-MgBr	54,2	10,9	20,1	3,15	5,8	10,3	19,0	8,65	16,0	21,2	39,1
$MnCl_2$	1,0	C_3H_7-MgBr	43,2	9,7	22,4	2,3	5,4	8,9	20,6	6,9	16,0	15,4	35,6
$MnCl_2$	2,5	C_3H_7-MgBr	47,0	7,3	15,5	2,6	5,5	15,6	33,2	10,2	21,7	11,3	24,1
$MnCl_2$	5,0	C_3H_7-MgBr	33,7	4,6	13,7	1,8	5,4	12,9	38,3	10,2	30,2	4,2	12,4
$MnCl_2$	0,5	C_3H_7-MgCl	62,6	14,65	23,4	(0,2)	Spuren	34,95	55,8	5,0	8,0	8,0	12,8
$MnCl_2$	2,5	C_3H_7-MgCl	41,7	5,6	13,4	(0,3)	Spuren	30,0	72,0	3,6	8,6	2,5	6,0
$CoCl_2$	2,5	C_3H_7-MgJ	42,3	5,5	13,0	6,35	15,0	--	--	--	--	30,45	72,0
$CoCl_2$	2,5	C_3H_7-MgBr	42,7	--	--	41,85	98,0	--	--	--	--	0,85	2,0
$CoCl_2$	2,5	C_3H_7-MgCl	43,3	--	--	42,0	97,0	--	--	--	--	1,3	3,0

Tabelle 14 : Die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Abhängigkeit von der Zeit (vgl. Tabelle 4)

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)

Versuchsanordnung : vgl. Seite 55

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Lösung wurde der SCHIFFschen Base zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37°C

Zeit	Gesamtverbrauch+)	A++) Verbrauch+)	A++) Ausbeute+++)	B++) Verbrauch	B++) Ausbeute	D++) Verbrauch	D++) Ausbeute
std	ml	ml	val-%	ml	val-%	ml	val-%
1	43,6	4,9	11,2	o,65	1,5	38,o5	87,3
$1^1/_2$	52,9	7,5	14,2	1,o	1,9	44,4	83,9
2	41,8	6,9	16,5	o,8	1,9	34,1	81,6
3	46,95	10,8	23,1	1,o5	2,2	35,1	74,7
4	41,85	11,65	27,8	1,1	2,6	29,1	69,6
5	43,35	14,35	33,1	1,2	2,8	27,8	64,1
6	57,15	20,45	35,8	2,3	4,o	34,4	60,2
7	39,35	16,3	41,4	1,45	3,7	21,6	54,9

+) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäurelösung (vgl.S. 57)

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

+++) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorlegte SCHIFFsche Base.

Tabelle 15 : Die Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid (vgl. Tabelle 6)

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
7,5 mmol Kobalt(II)-chlorid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 55

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde dem Gemisch aus SCHIFFscher Base und Kobalt(II)-chlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37°C

Zeit	Gesamt-verbrauch[+])	B^{++})		D^{++})	
		Ver-brauch[+])	Aus-beute[+++])	Ver-brauch[+])	Aus-beute[+++])
sec	ml	ml	val-%	ml	val-%
70	43,6	15,9	36,4	27,7	63,6
120	44,o	21,o	47,7	23,o	52,3
240	53,6	37,o	69,1	16,6	30,9
360	53,7	43,5	81,o	10,2	19,o
480	41,6	37,4	89,8	4,2	10,2
600	50,o	47,o	94,o	3,o	6,o
900	46,3	44,1	95,3	2,2	4,7

[+]) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäurelösung (vgl.S. 57)

[++]) B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

[+++]) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

Tabelle 16 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Zeit (vgl. Tabelle 5)

Normalansatz : 150 mmol Benzylidenbutylamin
300 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
7,5 mmol Mangan(II)-chlorid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 55

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde der Mischung aus der SCHIFFschen Base und Mangan(II)-chlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37°

Zeit	Gesamtverbrauch+)	A++)		B++)		C_r++)		C_m++)		D++)	
		Verbrauch+)	Ausbeute+++)	Verbrauch	Ausbeute	Verbrauch	Ausbeute	Verbrauch	Ausbeute	Verbrauch	Ausbeute
min	ml	ml	val-%	ml	val-%	ml	val-%	ml	val-%	ml	val-%
8	42,6	2,35	5,4	1,o	2,3	2,3	5,3	2,o5	4,7	35,9	82,3
16	47,55	3,8	7,9	1,o	2,1	5,8	12,2	5,45	11,5	31,5	66,3
24	50,15	4,5	8,9	1,35	2,7	7,2	14,4	6,9	13,8	30,2	60,2
32	48,o5	5,95	12,4	1,6	3,3	10,o	20,8	9,1	18,9	21,4	44,6
40	41,o5	5,2	12,7	1,35	3,3	8,8	21,6	8,o	19,5	17,7	43,2
60	55,8	9,o	16,1	1,45	2,6	15,5	27,8	12,35	22,1	17,5	31,4
120	45,1	8,4	18,6	1,9	4,2	14,7	32,6	11,4	25,3	8,7	19,3

+) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäure (vgl. Seite 57)

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-ß-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt) C_r = Racemform; C_m = Mesoform
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

+++) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten der gebildeten Amine (val-%), bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

Tabelle 17 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropyl-magnesiumbromid unter Zusatz von Schwermetallchloriden
(vgl. Tabelle 8 und 9)

Normalansatz : 50 mmol Benzylidenbutylamin
100 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
2,5 mmol Schwermetallchlorid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 54

Reaktionsfolge : (a) Die SCHIFFsche Base wurde der Mischung aus GRIGNARD-Reagenz und Metallchlorid zugesetzt.

(b) Die GRIGNARD-Verbindung wurde zunächst mit dem Schwermetallchlorid 1 Std. erwärmt und anschliessend die SCHIFFsche Base zugesetzt.

Reaktionsdauer : 4 Std. Reaktionstemperatur : 35-38°C

Reaktions-folge	Zusatz	Gesamt-verbrauch+) ml	A++) Ver-brauch+) ml	A++) Aus-beute+++) val-%	B++) Ver-brauch ml	B++) Aus-beute val-%	C_r++) Ver-brauch ml	C_r++) Aus-beute val-%	C_m++) Ver-brauch ml	C_m++) Aus-beute val-%	D++) Ver-brauch ml	D++) Aus-beute val-%
(a)	$CoCl_2$	49,2	5,3	10,7	29,3	59,6	--	--	--	--	14,6	29,7
	$FeCl_3$	44,4	10,7	24,1	16,05	35,9	--	--	--	--	17,75	40,0
	$CrCl_3$	50,3	9,7	19,5	20,4	40,6	2,9	5,9	(0,2)	Spuren	17,10	34,0
	$NiCl_2$	40,75	16,0	39,8	4,85	11,8	--	--	--	--	19,90	48,4
	$MnCl_2$	43,7	8,1	18,6	1,5	3,5	13,6	31,1	10,2	23,2	10,3	23,6
	$TiCl_3$	46,3	17,0	36,8	4,55	9,8	10,4	22,4	1,75	3,8	12,6	27,2
(b)	$CoCl_2$	57,1	27,7	48,2	7,2	12,7	--	--	--	--	22,2	39,1
	$MnCl_2$	47,7	20,3	42,6	--	--	7,8	16,3	4,9	10,2	14,7	30,9

+) Verbrauch an n/100 p-Toluolsulfonsäurelösung (vgl. Seite 57)

++) A : α-Phenyl-α-butylamino-β-methylpropan (normales Addukt)
B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)
C : N,N'-Dibutyl-α,α'-diphenylaethylendiamin (dimeres Reduktionsprodukt) C_r = Racemform; C_m = Mesoform
D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

+++) Die Ausbeuten entsprechen den Äquivalentprozenten (val-%) der gebildeten Amine, bezogen auf die vorgelegte SCHIFFsche Base.

Tabelle 18 : Die Bestimmung der Menge an gasförmigen Nebenprodukten der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Schwermetallchloriden (vgl.Tabelle 10)

Normalansatz : 20 mmol Benzylidenbutylamin
40 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
1 mmol Schwermetallchlorid

Versuchsanordnung : vgl. Seite 58 - 60

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Lösung wurde der Mischung aus SCHIFFscher Base und Schwermetallchlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37°C

Zusatz	Gesamtgasmenge, gemessen+)				Gesamtgasmenge, reduziert (Mittelwerte)	
	Blindversuch B (Mittelwert) ml	Hauptversuch H ml	H-B ml	H-B (Mittelwerte) ml	ml++)	mmol
ohne	130	--	--	--	--	--
$CoCl_2$	--	670	540	563	485	21,6
$CoCl_2$	--	690	560			
$CoCl_2$	--	720				
$FeCl_3$	--	730	600	600	517	23,0
$CrCl_3$	--	690	560	575	495	22,1
$CrCl_3$	--	720	590			
$MnCl_2$	--	510	380	397	342	15,2
$MnCl_2$	--	520	390			
$MnCl_2$	--	550	420			

+) Die Gasvolumina wurden bei 720 Torr , 20°C gemäß den Angaben auf Seite 58 - 59 gemessen.

++) Die gemessenen Gasvolumina wurden gemäß den Angaben auf Seite 59 - 60 auf Normalbedingungen reduziert.

Tabelle 19 : Die Zusammensetzung der gasförmigen Nebenprodukte aus der Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Schwermetallchloriden (vgl.Tabelle 10)

Normalansatz : 20 mmol Benzylidenbutylamin
40 mmol Isopropylmagnesiumbromid (aetherische Lösung)
1 mmol Schwermetallchlorid

Reaktionsanordnung : vgl. Seite 58-62

Reaktionsfolge : Die GRIGNARD-Lösung wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionstemperatur : 37°C

Zusatz	Flächenverhältnisse+) Propan / Propylen	Volumverhältnis+) Propan / Propylen (Mittelwert)	Gasmengen, reduziert++) Gesamtgas mmol	Propan mmol	Propylen mmol
$CoCl_2$ $CoCl_2$ $CoCl_2$	140 : 488 125 : 442 218 : 805	20 : 80	21,6	4,3	17,3
$FeCl_3$ $FeCl_3$	389 : 493 203 : 302	39,5 : 60,5	23,o	9,o5	13,95
$CrCl_3$ $CrCl_3$	298 : 624 319 : 694	30 : 70	22,1	6,65	15,45
$MnCl_2$ $MnCl_2$ $MnCl_2$	415 : 242 313 : 168 323 : 168	63 : 37	15,2	9,55	5,65

+) Die Angabe sind aus den gas-chromatographischen Kurven berechnet (vgl. Seite 58-62)

++) Die Werte für die Gesamtgasmenge entstammen der Tabelle 18, während die Angaben für Propan und Propylen aus dem Verhältnis Propan : Propylen, bezogen auf die Gesamtgasmenge, berechnet wurden

Tabelle 20 : Umsetzung von Benzylidenbutylamin mit unterschiedlichen Mengen Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid

Normalansatz : 50,0 mmol Benzylidenbutylamin
2,5 mmol Kobalt(II)-chlorid

Reaktionsanordnung A : vgl. Seite 54

Reaktionsfolge : Das GRIGNARD-Reagenz wurde jeweils der Mischung aus SCHIFFscher Base und Metallchlorid zugesetzt.

Reaktionszeit : 10 Minuten(a); 4 Stunden(b)

Reaktionstemperatur : 35-38°C

Reaktionszeit	GRIGNARD-Verbindung $(C_3H_7)_2Mg \cdot MgBr_2$	Gesamt-Verbrauch+)	B		D	
			Verbrauch+)	Ausbeute	Verbrauch	Ausbeute
	mmol	ml	ml	mmol	ml	mmol
(a)	50,0	47,1	46,15	49,0	0,95	1,0
	37,5	48,8	37,0	37,9	11,8	12,1
	25,0	51,0	25,9	25,4	25,1	24,6
	12,5	53,85	13,25	12,3	40,6	37,7
(b)	50,0	42,7	41,85	49,0	0,85	1,0
	25,0	44,3	21,6	24,4	22,7	12,6

+) Verbrauch an p-Toluolsulfonsäurelösung (vgl. Seite 56-57)

B : Benzylbutylamin (monomeres Reduktionsprodukt)

D : Benzylidenbutylamin (nicht umgesetzte SCHIFFsche Base)

Literaturverzeichnis

(1) BORAH, K. — Trennung von Amingemischen durch multiplikative Verteilung und Umsetzung von Benzylidenalkylaminen mit Phenyllithium, Dissertation, Universität München, 30 (1961)

(2) DESSY, R. E. — Chem. Engng. News, 38,Nr.31, 44 (1960)

(3) DUPONT,G. und P.PIGNALIOL — Bull.Soc.chim. (5), 6 , 322 (1939)

(4) GILMAN,H. und R.E.FOTHERGILL — J.Amer.chem.Soc.,51, 3149 (1929)

(5) GOMBERG,M. und W.E.BACHMANN — J.Amer.chem.Soc.,49, 236 (1927)

(6) KHARASCH,M.S. und E.K.FIELDS — J.Amer.chem.Soc.,63, 2316 (1941)

(7) KHARASCH,M.S., S.C. KLEIGER, J.A.MARTIN und F.R.MAYO — J.Amer.chem.Soc.,63, 2305 (1941)

(8) KHARASCH,M.S. und F.L.LAMBERT — J.Amer.chem.Soc.,63, 2315 (1941)

(9) KHARASCH,M.S. und O.REINMUTH — Grignard-Reactions of Non-metallic Substances, 116-130 , Pentice-Hall, New-York (1954)

(10) SCHLENK,W. und W.SCHLENK jun. — Ber.dtsch.chem.Ges.,62,920 (1929)

(11) SCHLENK,W. jun. — Ber.dtsch.chem.Ges.,64, 734 (1931)

(12) SCHLENK,W. und TH.WEICHSELFELDER — Ber.dtsch.chem.Ges.,56, 2230 (1923)

(13) SCHMIDLIN, J. — Ber.dtsch.chem.Ges.,39, 4198 (1906)

(14) SCHÖNENBERGER,H. — Über die Umsetzung von Grignardverbindungen mit Schiffschen Basen, Dissertation,Universität München,18 (1955

(15) SCHÖNENBERGER,H. — Chem.Ber., 91 , 862 (1958)

(16) SCHÖNENBERGER,H. und H.THIES — Arch.Pharmaz.,Ber.dtsch.pharmaz.Ges., 289/61 , 408 (1956)

(17) SCHÖNENBERGER,H.,H.THIES, A.ZELLER und K.BORAH — Naturwissenschaften,48,129 (1961)

(18) SCHÖNENBERGER,H.,H.THIES und A.ZELLER — Naturwissenschaften,48,303 (1961)

(19) SCHÖNENBERGER,H.,H.THIES und K.BORAH — Arch.Pharmaz.,Ber.dtsch.pharmaz. Ges., im Druck (vgl. auch (1))

(20) THIES,H.,H.SCHÖNENBERGER und K.H.BAUER — Arch.Pharmaz.,Ber.dtsch.pharmaz. Ges., 291/63, 248 (1958)

(21) THIES,H.,H.SCHÖNENBERGER und K.H.BAUER — Arch.Pharmaz.,Ber.dtsch.pharmaz. Ges., 293/65, 67 (1960)

(22) THIES,H.,H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH — Naturwissenschaften,46,144 (1959)

(23) THIES,H.,H.SCHÖNENBERGER und K.BORAH — Naturwissenschaften,46,378 (1959)

(24) WILDS,A.L. und W.B.McCORMACK — J.Org.Chem., 14 , 45 (1949)

L e b e n s l a u f

Am 15. August 1936 wurde ich in München als Sohn des Polizeibeamten Josef Z e l l e r und seiner Ehefrau Babette, geb. B e n z , geboren.

Nach dem Besuch der Dom-Pedro-Schule in München trat ich 1946 in die Rupprecht-Oberrealschule ein und legte im Juni 1954 die Reifeprüfung ab.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Park-Apotheke zu München unter der Leitung von Herrn Apotheker Anton Nirschl wurde im September 1956 mit dem pharmazeutischen Vorexamen abgeschlossen. Es folgten das Studium der Pharmazie an der Universität München vom Wintersemester 1956/57 bis zum Sommersemester 1959 und die pharmazeutische Staatsprüfung im November 1959.

Anschließend begann ich mit den praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Heinrich T h i e s .